

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PPGTA - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos
Nível: mestrado acadêmico

JACQUELINE DE FLORIO ALMEIDA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DEXTRINAS ESTERIFICADAS
COM ÁCIDO MÁLICO A PARTIR DOS AMIDOS DE MANDIOCA E
MILHO**

Campo Mourão
2016

JACQUELINE DE FLORIO ALMEIDA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DEXTRINAS ESTERIFICADAS
COM ÁCIDO MÁLICO A PARTIR DOS AMIDOS DE MANDIOCA E
MILHO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Discente: Jacqueline de Florio Almeida

Orientador: Prof. Dr. Manuel S. V. Plata-Oviedo

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a Angela Maria Gozzo

Campo Mourão
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

A447s Almeida, Jacqueline de Florio

Síntese e caracterização de dextrinas esterificadas com ácido málico a partir dos amidos de mandioca e milho – 2016.
75 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Manuel Salvador Vicente Plata Oviedo
Coorientadora: Angela Maria Gozzo

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Campo Mourão, 2016.

Inclui bibliografias.

1. Amidos. 2. Esterificação. 3. Dextrinização. 4. Alimentos – Dissertações. I. Oviedo, Manuel Salvador Vicente Plata, orient. II. Gozzo, Angela Maria, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. IV. Título.

CDD: 664.2

Biblioteca Câmpus Campo Mourão
Lígia Patricia Torino CRB 9/1278



TERMO DE APROVAÇÃO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DEXTRINAS ESTERIFICADAS COM ÁCIDO MÁLICO A PARTIR DOS AMIDOS DE MANDIOCA E MILHO

Por

JACQUELINE DE FLORIO ALMEIDA

Essa dissertação foi apresentada as 14 horas, do dia 30 de junho de 2016, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos, Linha de Pesquisa Ciência e Tecnologia de Produtos Alimentícios, no programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos – PPGTA, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof. Dr. Manuel Salvador Vicente Plata Oviedo
(Orientador – PPGTA)

Prof^a. Dr^a. Fernanda Vitória Leimann
(Membro interno – PPGTA)

Prof^a. Dr^a. Maria Teresa Pedrosa Silva Clereci
(Membro Externo – UNICAMP)

*A via original com as assinaturas encontra-se na secretaria do programa.

Dedico este trabalho à minha família. Meus pais, meus irmãos e meu noivo, por todo amor e incentivo dedicados a mim.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por sua infinita bondade e amor, por me dar a graça da vida e me proporcionar à oportunidade de concluir mais esta etapa.

A minha família que amo muito, que mesmo longe sempre esteve presente, transmitindo palavras de incentivo e apoio em todos os momentos. Em especial aos meus pais Creudes e Marci, pelo carinho e apoio incondicional, por acreditarem nos meus sonhos e por me ajudar a torná-los realidade. Aos meus avós, em especial ao meu avô materno, Vicente, por todo incentivo, mantendo meus dias difíceis mais felizes. Aos meus irmãos Douglas e Rodrigo, pela amizade e companheirismo.

Ao meu noivo e companheiro de vida, Ronaldo, pela paciência e carinho, pelas vezes que mesmo sem entender me apoiou e acreditou em mim. Seu companheirismo sempre me motivou e agradeço por muitas vezes deixar os seus sonhos de lado para viver os meus e por ser tão especial em minha vida.

Ao meu amigo Anderson pelo apoio e companheirismo durante o mestrado, por compartilhar de sua amizade e me proporcionar momentos de alegria que ficarão guardados para sempre.

A todos os amigos do curso de pós-graduação, pela amizade e companheirismo nos momentos difíceis, em especial as amigas Larissa, Marci, Andressa, Débora e Juliana Marques.

As minhas amigas Solange, Giulia, Nathalie, Amália, Letícia e Daiane pela amizade e apoio em todos os momentos, que mesmo longe sempre me incentivaram de alguma forma e as minhas amigas de casa Simone e Karina.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Manuel S. V. Plata-Oviedo, por todo apoio e confiança depositados em mim. Pelo exemplo, dedicação, amizade, paciência e compreensão durante toda a realização deste projeto. Sua dedicação e seus ensinamentos permitiram não somente o meu crescimento acadêmico, mas também o meu crescimento pessoal, que levarei pra vida toda. A minha co-orientadora Prof^a Dr^a Angela Maria Gozzo, pelo auxílio e apoio nos momentos de necessidade. A pesquisadora e amiga Franciele Viell, pela disponibilidade e auxílio em várias etapas da realização deste trabalho. Ao aluno Heliberto pelo companheirismo e ajuda.

A Prof^a Dr^a Célia Maria Landi Franco e as pesquisadoras do Laboratório de Cereais do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos do IBILCE/UNESP de São José do

Rio Preto – SP, Jéssica, Flávia, Mariana e Marcia, pela disponibilidade e auxílio na realização das análises de DR-X e RVA.

A Profª Drª Solange Teresinha Carpes e as pesquisadoras e amigas Letícia, Amália e Daiane, do Departamento de Química da UTFPR campus de Pato Branco – PR, pela disponibilidade e auxílio nas análises de FTIR e MEV, além da amizade e companheirismo em todos os momentos de alegria e nos momentos de dificuldade.

Aos professores, técnicos e estagiários da Central de Análises da UTFPR campus de Pato Branco – PR, pelo suporte e auxílio em diversas etapas deste projeto, em especial a professora Drª Tatiane Oldoni, ao técnico Diego Henrique e aos estagiários: Christian, Amanda, Anna Paula e Marcieli.

Aos professores, técnicos e estagiários dos Laboratórios de Alimentos da UTFPR campus de Campo Mourão – PR, pelo apoio em todos os momentos de necessidade.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia em Alimentos, por todo apoio, incentivo e ensinamentos repassados.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

A empresa Amafil pelo fornecimento das amostras de amidos nativos utilizadas na realização deste projeto.

Aos membros da banca, Drª Fernanda Vitória Leimann e Drª Maria Teresa Pedrosa Silva Clerici pela disposição e colaboração na conclusão deste trabalho.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Amidos nativos apresentam algumas desvantagens tecnológicas que impulsionam pesquisas voltadas à modificação, visando melhorar as propriedades físico-químicas e promover propriedades funcionais específicas. Modificações como dextrinização e esterificação estão entre as mais utilizadas, porém, apesar dos avanços recentes na área de amidos modificados, ainda há pouca informação sobre as propriedades de dextrinas esterificadas. Assim, o presente estudo teve como objetivos principais a obtenção e caracterização de dextrinas esterificadas com ácido málico a partir dos amidos de mandioca e milho. A modificação dos amidos foi realizada com ácido málico (2,5; 5,0; 7,5 % m/m) durante o processamento térmico (150 °C/ 4 horas) com baixa umidade (≤ 3 %). Para avaliar o efeito de um catalisador ácido, foram realizados ensaios com a adição de HCl (0,05 % m/m), sob as mesmas condições. A termoconversão do amido na presença de ácido málico produz dextrinas esterificadas com baixo grau de substituição (GS) e características aniônicas, além de alta claridade de pasta, solubilidade a frio e baixa viscosidade em elevados teores de sólidos (RVA). A degradação macromolecular reduz o teor de amilose dos amidos após a modificação, assim como a viscosidade intrínseca. Porém, as dextrinas com maior GS apresentaram maior viscosidade intrínseca em solvente DMSO, o que sugere a ocorrência de ligações cruzadas nas dextrinas com maior concentração de ácido málico. Os resultados de dextrose equivalente (DE) também foram dependentes da concentração de ácido málico e os valores variaram de 6,89 a 11,33% nas dextrinas de mandioca e de 8,56 a 12,38 % nas dextrinas de milho. A variação de cor identificou maior tendência a tonalidades amareladas, característica típica de dextrinas termoconvertidas. Na análise de DRX, foi observado que a modificação alterou o padrão de difração das amostras de amido de mandioca e diminuiu a cristalinidade relativa (CR) dos grânulos dos amidos de ambas as fontes botânicas estudadas. A morfologia dos grânulos, analisada por MEV, também foi alterada em ambas as fontes de amido estudadas, assim como suas propriedades térmicas, de maneira que não foi observada transição de fase referente à gelatinização em análise de DSC.

Palavras-chave: Amidos. Dextrinização. Esterificação. Termoconversão.

ABSTRACT

Native starches have some technological disadvantages which stimulate researches for modification, aimed improve physicochemical properties and promote specific functional properties. Modifications as dextrinization and esterification are widely used, however, despite recent advances about modified starches, there is still little information about the properties of esterified dextrans. The aim of this study was to prepare and characterize esterified dextrans from cassava and maize starches using malic acid. The modification of starches was performed by heating a dried mixture ($\leq 3\%$) of starch and malic acid (2.5; 5.0; 7.5 % w/w). To evaluate the effect of an acid catalyst, tests were prepared with addition of HCl (0.05% w/w) under the same conditions. The starch pyrodextrinization in presence of malic acid produces esterified dextrans with low degree of substitution (DS) and anionic properties, as well as high clarity of paste, cold solubility and low viscosity at high solids contents. The macromolecular degradation decreases the amylose content values after modification, as well as the intrinsic viscosity values. However, the dextrans with high GS showed higher intrinsic viscosity in DMSO, which suggests the occurrence of crosslinking in the dextrans with a higher concentration of malic acid. The results of dextrose equivalent (DE) were dependent of malic acid concentration and values ranged from 6.69 to 11.33% in dextrans from cassava starch, and 8.56 to 12.38% in dextrans from maize starch. Color variations indicated its direct dependence on pyrodextrinization conditions and showed trends to yellow tones, typical feature of pyrodextrin. In X-ray diffraction, was observed that modification changed x-ray pattern in dextrans from cassava starch and decreases the relative crystallinity (RC) of the granules from cassava and maize starches, and its granular morphology (SEM) and thermal properties were affected, it was not observed phase transition related to the gelatinization in DSC analysis.

Keywords: Starches. Dextrinization. Esterification. Pyrodextrinization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo estrutural dos polímeros de amido, amilose e amilopectina.	5
Figura 2. Mudanças estruturais que ocorrem durante a termoconversão do amido em dextrina.	8
Figura 3. Espectros de FTIR das dextrinas provenientes do amido de mandioca (a) e do amido de milho (b). Controle: dextrina não esterificada. CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).	19
Figura 4. Modelo estrutural da reação do amido com o ácido málico.	21
Figura 5- Microscopia óptica após coloração com azul de metileno do amido nativo de mandioca e suas respectivas dextrinas. Controle: dextrina não esterificada.	22
Figura 6 - Microscopia óptica após coloração com azul de metileno do amido nativo de milho e suas respectivas dextrinas. Controle: dextrina não esterificada.	22
Figura 7. Micrografias dos grânulos do amido nativo de mandioca e das suas dextrinas nas ampliações 1000x (a-h) e 1500x (a*-h*). Controle: dextrina não esterificada. CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).	32
Figura 8. Micrografias dos grânulos do amido nativo de milho e das suas dextrinas nas ampliações 1000x (a-h) e 1500x (a*-h*). Controle: dextrina não esterificada. CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).	33
Figura 9. Difrátogramas de raios-X do amido nativo de mandioca (a) e do amido nativo de milho (b) e suas respectivas dextrinas. Controle: dextrina não esterificada. CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).	36
Figura 10. Perfil térmico do amido nativo de mandioca (MD) (a) e do amido nativo de milho (ML) (b) e suas respectivas dextrinas. Controle: dextrina não esterificada. CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).	41
Figura 11. Claridade de pasta do amido nativo de mandioca (a) e do amido de milho (b) e suas respectivas dextrinas durante o armazenamento (4-5°C). Controle: dextrina não esterificada. CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).	45
Figura 12. Perfil viscoamilográfico dos amidos nativos de mandioca e de milho.	47
Figura 13. Perfil viscoamilográfico das dextrinas provenientes do amido de mandioca (a) e das dextrinas provenientes do amido de milho (b). Controle: dextrina não esterificada. CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição dos ensaios e determinação do pH.	11
Tabela 2 - Percentual de esterificação (%E) e Grau de substituição (GS) das dextrinas.	23
Tabela 3. Teor de amilose das dextrinas e seus respectivos amidos nativos.	24
Tabela 4. Viscosidade intrínseca das dextrinas e dos amidos nativos em NaOH (1mol.L ⁻¹) e DMSO 90%.	26
Tabela 5. Determinação de dextrose equivalente para as dextrinas de amidos de mandioca e milho.	28
Tabela 6. Valores dos parâmetros luminosidade (L*), cromaticidade (a*) e (b*) e a diferença total de cor das amostras em relação aos amidos nativos (ΔE).	29
Tabela 7. Cristalinidade relativa (CR) das dextrinas de mandioca e milho e de seus respectivos amidos nativos.	37
Tabela 8. Índices médios de absorção (IAA) e solubilidade (ISA) em água das dextrinas e dos seus respectivos amidos nativos.	38
Tabela 9. Parâmetros térmicos de gelatinização dos amidos nativos de mandioca e de milho.	40
Tabela 10. Claridade e Turbidez de pasta dos amidos nativos e suas respectivas dextrinas. ...	43
Tabela 11. Propriedades de pasta dos amidos nativos de mandioca e milho.	46
Tabela 12. Propriedade de pasta das dextrinas de amido de mandioca e de milho.	48

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3.1 AMIDO.....	4
3.2 AMIDOS MODIFICADOS.....	6
3.2.1 Dextrinização por termoconversão	6
3.2.2 Esterificação de amidos	9
4 MATERIAL E MÉTODOS	11
4.1 MATERIAL.....	11
4.2 MÉTODOS	11
4.2.1 Modificação dos amidos: dextrinização/esterificação.....	11
4.2.2 Caracterização Físico-Química e Funcional	12
4.2.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR)	12
4.2.2.2 Microscopia óptica dos grânulos após coloração diferencial	12
4.2.2.3 Determinação do percentual de esterificação (%E) e grau de substituição (GS).....	13
4.2.2.4 Teor de amilose	13
4.2.2.5 Viscosidade intrínseca	14
4.2.2.6 Determinação da dextrose equivalente (DE)	14
4.2.2.7 Análise colorimétrica.....	15
4.2.2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	15
4.2.2.9 Difratomia de raios – X (DRX) e cristalinidade relativa (CR)	15
4.2.2.10 Índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA)	16
4.2.2.11 Calorimetria diferencial de Varredura (DSC).....	16
4.2.2.12 Claridade e turbidez de pasta	17
4.2.2.13 Propriedades de Pasta (RVA)	17
4.2.3 Análise Estatística	18
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E FUNCIONAL.....	19
5.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	19

5.1.2 Microscopia Óptica dos Grânulos após Coloração Diferencial	21
5.1.3 Determinação do Percentual de Esterificação e Grau de Substituição (GS)	23
5.1.4 Teor de amilose	24
5.1.5 Viscosidade intrínseca	25
5.1.6 Determinação da dextrose equivalente (DE)	28
5.1.7 Análise colorimétrica	29
5.1.9 Difratomia de raios-X (DRX) e cristalinidade relativa (CR).....	35
5.1.10 Índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA)	38
5.1.11 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	39
5.1.12 Claridade (%T) e Turbidez de Pasta.....	42
5.1.13 Propriedades de pasta (RVA).....	46
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
REFERÊNCIAS	52

1 INTRODUÇÃO

O amido é um polímero natural de grande importância para a dieta dos seres humanos. É constituído essencialmente por unidades de α -D-glicose, amilose e amilopectina, associadas entre si por ligações glicosídicas, que constituem regiões cristalinas, radialmente ordenadas, entre as quais se localizam as regiões amorfas, sem orientação específica, formando pequenos agregados semicristalinos denominados grânulos (ELLIS et al., 1998; CEREDA, 2002). Os grânulos de amidos podem ser obtidos a partir de diferentes fontes botânicas, entretanto os amidos de milho e de mandioca são as principais matérias-primas amiláceas para extração comercial de amidos e apresentam grande potencial de aplicação pela indústria de alimentos.

Uma das características mais marcantes do amido dentro da indústria de alimentos é a sua versatilidade, podendo ser transformado em um material com propriedades específicas, conferindo funcionalidade desejável aos produtos alimentícios. Porém, os amidos nativos apresentam algumas desvantagens tecnológicas que inviabilizam sua utilização em muitos dos processos empregados pela indústria de alimentos e, em virtude disso, são comumente submetidos a processos físicos, químicos e/ou enzimáticos que modificam suas características originais e expandem a aplicabilidade desses polímeros (SINGH; KAUR; McCARTHY, 2007).

As modificações são amplamente empregadas e incluem a derivatização do amido nativo por meio de reações como as de hidrólise e esterificação por substituição (WURZBURG, 2006). Hidrolisados de amidos obtidos por dextrinização são denominados dextrinas e são, geralmente, produzidos por processo de termoconversão do amido em condições de pH ácido (CAMPECHANO-CARRERA et al., 2007; KASICA et al., 2001; WANG; KOZLOWSKI; DELGADO, 2001). As dextrinas apresentam uma vasta gama de aplicações e suas propriedades podem ser alteradas pela ação de diferentes reagentes.

Na esterificação, via substituição química, os grupos hidroxilas livres das moléculas de amido podem ser substituídos por grupos laterais do tipo éster, alterando significativamente as suas propriedades físico-químicas e funcionais. Normalmente, amidos esterificados apresentam baixa tendência a retrogradação, baixa temperatura de gelatinização, maior claridade de pasta e géis mais estáveis (HOOVER et al., 2010; KAUR et al., 2012).

Existe uma grande diversidade de reagentes químicos que podem ser utilizados na esterificação de amidos, entretanto os ácidos orgânicos ganham destaque, principalmente pela facilidade de obtenção e segurança para aplicações de grau alimentício (ZHU, 2015). O ácido

málico é um ácido orgânico que devido sua estrutura química de diácido carboxílico tem grande potencial para esterificação de amidos.

Há um grande interesse em pesquisas relacionadas à obtenção de amidos esterificados e a maioria dos trabalhos relacionados tem atenção voltada para a investigação dos efeitos dos tratamentos nas propriedades dos amidos modificados devido, principalmente, ao seu potencial de aplicação industrial. Porém, apesar dos crescentes avanços na área de amidos, ainda há pouca informação sobre dextrinas esterificadas. A combinação de um ou mais métodos de modificação é uma tendência para o desenvolvimento de novos amiláceos não convencionais que possuam propriedades diversificadas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho foi a obtenção de dextrinas esterificadas com ácido málico a partir dos amidos de mandioca (*Manihot esculenta*) e de milho (*Zea mays*), visando a caracterização de propriedades físico-químicas e funcionais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Dextrinizar e esterificar os amidos de mandioca e de milho via processo de termoconversão na presença de ácido málico;
- Avaliar a esterificação das dextrinas utilizando espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e microscopia óptica após coloração diferencial com azul de metileno;
- Caracterizar as propriedades físico-químicas, funcionais, morfológicas (MEV), viscoamilográficas (RVA), térmicas (DSC) e estruturais (Difratometria de raios-X) das dextrinas produzidas;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AMIDO

O amido é um polímero natural, biodegradável, produzido enzimaticamente pelas plantas como fonte de energia e fornece grande parte das calorias consumidas pelos seres humanos. É abundantemente distribuído na natureza, podendo ser extraído de partes comestíveis de cereais, tubérculos, raízes ou rizomas de diferentes fontes botânicas (WHISTLER; BeMILLER, 1997; CEREDA, 2002).

As principais fontes comerciais de amido são: os grãos de cereais, que apresentam de 40 a 90% do peso seco constituído por amido, os grãos de leguminosas, com 30 a 70% e as tuberosas, contendo de 65 a 80% de amido (FRANCO et al., 2001). O milho e a mandioca estão entre as matérias-primas amiláceas de maior potencial para extração de amido, sendo cultivados em grande parte do território nacional. Segundo dados do Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (2014), o Brasil se encontra entre os maiores produtores mundiais de milho e mandioca, sendo o Paraná um forte estado produtor.

O amido é constituído, essencialmente, por resíduos de α -D-glicose, unidos por ligações glicosídicas. Sua organização ocorre naturalmente na forma de pequenos agregados individuais semicristalinos denominados grânulos, que apresentam formas e tamanhos variáveis com a fonte botânica de origem. O grânulo de amido é composto, basicamente, por uma mistura de duas macromoléculas poliméricas: a amilose e a amilopectina. A amilose é constituída por unidades de α -D-glicose ligadas em α -(1 \rightarrow 4), sendo considerada predominantemente linear, enquanto que a amilopectina, estruturalmente ramificada, é formada por unidades de α -D-glicose ligadas em α -(1 \rightarrow 4), onde estas, por sua vez, estão ligadas entre si por ligações α -(1 \rightarrow 6) nos pontos de ramificação (ELLIS et al. 1998; TAKEDA et al., 1984; BULÉON et al., 1998; PÉREZ; BERTOFT, 2010).

Na Figura 1 são representadas as estruturas poliméricas da amilose e da amilopectina. Devido à disposição em espiral das cadeias de α -D-glicose, a amilose apresenta conformação helicoidal formando uma estrutura cujo interior é lipofílico, predominantemente constituído por átomos de hidrogênio, sendo que no exterior da hélice permanecem os grupos hidroxilas (HOOVER, 2001). Já a amilopectina é uma macromolécula altamente ramificada, constituída por uma cadeia principal C, que carrega a unidade redutora da macromolécula e numerosas cadeias ramificadas denominadas A e B. As cadeias A, mais periféricas, não apresentam

ramificações, enquanto que as cadeias B são ramificadas e apresentam uma ou mais cadeias A ou B ligadas em α -(1 \rightarrow 6) (FRENCH 1984; BULÉON et al., 1998).

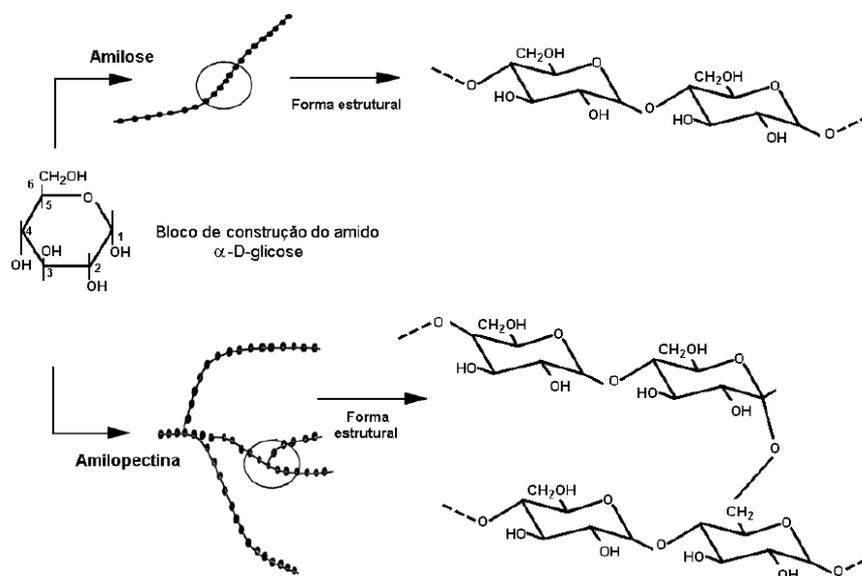


Figura 1. Modelo estrutural dos polímeros de amido: amilose e amilopectina.
Fonte: Adaptado de Murphy (2000).

A maioria dos amidos contém 20-30% de amilose e 70-80% de amilopectina, variando conforme a fonte botânica. Esta proporção relativa e as diferenças estruturais, que dão origem a regimes distintos de regiões cristalinas e amorfas entre a amilose e a amilopectina, contribuem fortemente para as diferenças significativas nas propriedades do amido e na funcionalidade das aplicações industriais a que se destinam (MALI et al., 2010; MUKERJEA; ROBYT, 2010; PÉREZ; BERTOFT, 2010; UARROTA et al., 2013).

O amido isolado apresenta uma vasta gama de aplicações alimentares e não alimentares. Dentro da indústria de alimentos, os amidos são conhecidos por atribuírem propriedades tecnológicas que caracterizam vários produtos processados, contribuindo efetivamente nas propriedades de textura desses alimentos. Geralmente, amidos e seus derivados, são aplicados como agentes espessantes, estabilizantes, gelificantes e encapsulantes em formulações de vários tipos de alimentos (SINGH et al., 2003; LU et al., 2011). Entretanto, os amidos nativos apresentam propriedades intrínsecas que limitam suas aplicações industriais e, em virtude disso, são comumente modificados (SÁNCHEZ-RIVERA et al., 2005; KARIM et al., 2008; ZAVAREZE et al., 2010).

3.2 AMIDOS MODIFICADOS

Visando atender as novas exigências do mercado e melhorar a adequação a diferentes produtos, os amidos são comumente submetidos a processos físicos, químicos e/ou enzimáticos que modificam suas propriedades físico-químicas e funcionais. Os amidos modificados apresentam maior funcionalidade em termos de estabilidade durante o processamento e armazenamento de alimentos industrializados quando comparados ao amido nativo, além de apresentarem melhorias quanto à formação e consistência do gel, à claridade e solubilidade das pastas e quanto às propriedades térmicas e mecânicas (SILVA et al., 2006; SINGH; KAUR; McCARTHY, 2007; SANDHU et al., 2008; BeMILLER; WHISTLER, 2009). As modificações também podem ser empregadas com objetivo de diversificar o amido estruturalmente, promovendo caráter iônico ou hidrofílico (KAUR et al., 2012).

3.2.1 Dextrinização por termoconversão

A dextrinização é um método muito utilizado para modificar o amido estruturalmente, visando obter propriedades diferenciadas tais como alta solubilidade a frio e baixa viscosidade em elevados teores de sólidos. Os produtos oriundos de dextrinização são denominados dextrinas e constituem uma mistura complexa de derivados de amidos que, por suas propriedades físico-químicas e funcionais, são amplamente utilizadas como aditivos tecnológicos e atendem a diversas aplicações alimentícias (CAMPECHANO-CARRERA et al. 2007; MAAS et al., 2003), inclusive como alimentos funcionais devido ao conteúdo de amido resistente (ASHWAR et al., 2015).

Segundo Sarifudin; Assiry (2014), o termo dextrina é genericamente empregado para os diversos produtos oriundos da degradação de amidos, independentemente do método empregado na sua obtenção, seja por meios químicos, físicos e/ou enzimáticos (nestes casos, as dextrinas de hidrólise enzimática são denominadas maltodextrinas). Porém, mais especificamente, denominam-se dextrinas os carboidratos parcialmente hidrolisados (polímeros de *D*-glicose) obtidos por processo de termoconversão (aquecimento) do amido, em condições de pH ácido (BAIK et al., 2014; FREDRICKSON 1958; MORRIS 1944; WANG et al., 2001; LAURENTIN et al., 2003; WURZBURG, 2006).

A dextrinização por termoconversão do amido consiste, basicamente, em quatro etapas de processamento, sendo elas o pré-tratamento, onde ocorre a acidificação do amido, a pré-

secagem, para reduzir o conteúdo de umidade do grânulo, a termoconversão em si e o resfriamento das amostras (KASICA et al., 2001). Durante o pré-tratamento, são comumente utilizadas soluções de ácido clorídrico diluídas para acidificação do amido, que podem atuar como catalisador. A umidade presente no grânulo, em conjunto com o catalisador ácido, promove a hidrólise do amido durante o aquecimento, podendo influenciar significativamente nas propriedades físico-químicas e funcionais do produto final. Como resultado da pré-secagem, o amido deve obter umidade inferior a 5% em condições que favoreça a remoção da umidade com hidrólise mínima para que, posteriormente, o amido possa ser termoconvertido (WURZBURG, 2006).

As temperaturas e o tempo de exposição do amido variam segundo o tipo de dextrina que se deseja obter. Industrialmente, as dextrinas termoconvertidas são classificadas em três tipos principais: as dextrinas brancas, que são preparadas a partir do amido na presença de catalisador ácido por um período de tempo relativamente curto (3 a 8 horas), sob temperaturas que variam de 80 a 130 °C; as dextrinas amarelas (ou canário), que são preparadas em temperaturas que variam de 150 a 220 °C por períodos moderados de tempo (6 a 18 horas); e as gomas britânicas, que são, geralmente, produzidas sem a utilização de um catalisador por longos períodos de tempo (10 a 20 horas) sob temperaturas que variam de 130 a 220 °C (KASICA et al., 2001; MAAS et al., 2003; WURZBURG, 2006).

A complexidade molecular dos diferentes tipos de amidos, bem como o tipo de processo empregado, implica inúmeras diferenças nas propriedades funcionais das dextrinas, além de grande diversidade estrutural (EVANS; WURZBURG, 1967; SARIFUDIN; ASSIRY, 2014). Segundo Brimhall (1994) e Thompson; Wolfrom (1958), pequenas variações nos parâmetros de processamento podem promover alterações importantes nas características do produto final. Além do tempo e da temperatura de conversão, fatores como o tipo de amido, o pH, a umidade, a concentração do catalisador e a presença de co-reagentes, também podem influenciar no tipo de dextrina a ser produzida (STEPHEN; ZOBEL 1995; WURZBURG, 2006; WANKHEDE; UMADRI, 1982; MAURO et al., 1994).

O mecanismo das reações decorrente do processo de termoconversão do amido à dextrina é bastante complexo e envolve diferentes transformações químicas. As principais reações envolvidas incluem, basicamente, a hidrólise, a transglicosidação e, em alguns casos, a repolimerização das macromoléculas poliméricas do amido (WANG; KOZLOWSKI; DELGADO, 2001; HUBER; BeMILLER, 2010).

Na Figura 2 são representadas as mudanças estruturais que ocorrem durante a termoconversão do amido em dextrina.

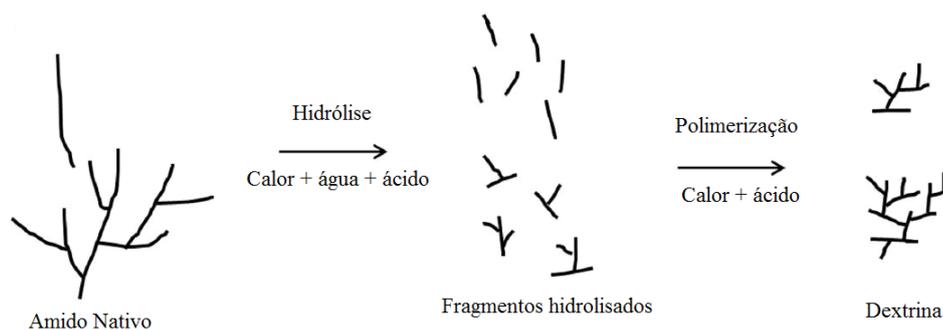


Figura 2. Mudanças estruturais que ocorrem durante a termoconversão do amido em dextrina. Fonte: Adaptado de Rutenberg (1980).

Nas fases iniciais da dextrinização ocorre a hidrólise das ligações α -D-(1 \rightarrow 4) e, provavelmente, α -D-(1 \rightarrow 6). Como consequência, o peso molecular do amido é reduzido e reflete uma diminuição da viscosidade quando é preparada uma dispersão da dextrina em água. Devido a catálise ácida, a quebra das ligações glicosídicas promove ainda um aumento de extremidades redutoras, dando origem ao cátion glicosil que pode sofrer desidratação produzindo 1,6-anidro- β -D-glicose. Assim, no decorrer do processo, com o aumento da temperatura e a diminuição da umidade, a taxa de hidrólise diminui dando início a segunda fase que, dependendo das condições de dextrinização, pode promover uma recombinação intermolecular entre os fragmentos residuais hidrolisados nas fases iniciais, produzindo novas estruturas ramificadas. As ramificações são diretamente dependentes da temperatura e do tempo de reação. Em condições de catálise ácida, pode ocorrer a repolimerização das moléculas de glicose nas fases finais do processo (WURZBURG, 1995; KROH et al., 1996; KASICA et al., 2001; LOWARY; RICHARDS, 1991; MAAS et al., 2003).

As dextrinas podem ser utilizadas para uma grande variedade de aplicações industriais e suas propriedades podem ser alteradas em conformidade, pela ação dos mais diversos tipos de reagentes. Baik et al. (2014), por exemplo, utilizaram diferentes tipos de reagentes para produzir dextrinas catiônicas, enquanto que Kovats (1973), utilizou dextrina como matéria-prima para produzir ésteres de dextrina utilizando anidridos succínico e maleico a temperaturas que variaram de 100 a 155 °C para serem empregados como adesivos ou espessantes.

As dextrinas apresentam característica hidrofílica que pode ser melhorada pela introdução de uma cadeia lateral com propriedades hidrofílicas nas macromoléculas do amido, através da esterificação com ácidos orgânicos durante a hidrólise do amiláceo.

3.2.2 Esterificação de amidos

A esterificação é um método de modificação, via substituição química, que se baseia na disponibilidade de reação dos grupos hidroxilas das macromoléculas do amido. Durante o processo, tais grupos hidroxilas podem ser substituídos por grupos laterais do tipo éster, alterando significativamente as propriedades físico-químicas do amido. Fisicamente, os grupos introduzidos poderão impedir a aproximação e a reassociação dos segmentos lineares do amido, inibindo a retrogradação e posterior liberação de água ou sinérese (RUTENBERG; SOLAREK, 1984; MASON, 2009; GENG et al., 2010; HOOVER et al., 2010; KAUR et al., 2012; ZHU, 2015).

Além da baixa tendência a retrogradação, o amido esterificado pode apresentar ainda maior claridade de pasta e géis mais estáveis. Segundo Singh; Kaur; McCarthy (2007), esse tipo de modificação depende, dentre outros fatores, da fonte botânica do amido e das condições reacionais, tais como concentração do reagente químico, tempo de reação, pH e presença de catalisador. Além da esterificação, também podem ocorrer modificações por ligações cruzadas ao utilizar-se de reagentes multifuncionais capazes de formar ligações éster, intra e intermoleculares, em locais aleatórios nos grânulos de amido.

Existe uma grande diversidade de reagentes químicos que podem ser utilizados na esterificação de amidos, entretanto os ácidos orgânicos ganham destaque, principalmente, pela facilidade de obtenção e segurança para aplicações de grau alimentício (SINGH; KAUR; MCCARTHY, 2007; ZHU, 2015). Estudos anteriores demonstraram que os ácidos orgânicos podem atuar efetivamente nas moléculas do amido alterando algumas de suas propriedades físico-químicas e funcionais. Nestes casos, os grupos carboxílicos dos ácidos orgânicos podem reagir com os grupos de hidroxilas livres das moléculas de amido por substituição química e/ou intercruzamento (MAJZOBI; BEPARVA, 2014; MAJZOBI et al., 2015). O ácido málico é abundantemente distribuído na natureza e, devido sua estrutura química de diácido carboxílico, tem grande potencial para esterificação de amidos.

Na literatura científica foram encontrados relatos de esterificação com ácido cítrico, resultando em amidos duplamente esterificados ao submeter diferentes amidos de milho ao aquecimento na presença de ácido cítrico. No geral, os amidos esterificados apresentaram baixa tendência a retrogradar, estabilidade em condições de pH ácido, cisalhamento e resistência a hidrólise enzimática (KLAUSHOFER et al., 1978; XIE; LIU, 2004). Segundo Mei et al. (2015), amidos de mandioca quando submetidos a tratamento térmico de 130 °C por 5h na presença de ácido cítrico resultam em amidos esterificados com elevados teores de

amido resistente, resistência térmica e baixa tendência a retrogradar. Os autores relataram que o ácido cítrico, quando aquecido, desidrata para formar anidrido, o qual reage com o amido formando citrato de amido por intercruzamento. Estudos semelhantes foram realizados por Hu et al. (2013) e Lei et al. (2014), que utilizaram anidrido succínico para esterificar dextrinas de milho.

Os ácidos orgânicos: cítrico, málico, maleico e tartárico foram utilizados em filmes a base de amido para promover ligações de esterificação e intercruzamento, visando melhorar as propriedades térmicas e mecânicas dos filmes (OLIVATO, et al., 2012a; OLIVATO, et al., 2012b; OLSSON et al., 2013; BODÍRLÁU et al., 2014). Géis de amidos de milho e de batata adicionados de ácido malônico na presença do catalisador hipofosfito de sódio foram submetidos a tratamento térmico para obtenção de filmes de amidos intercruzados (DASTIDAR; NETRAVALI, 2012). O ácido láctico também foi utilizado na esterificação de amido de milho, porém foi relatado o uso do solvente dimetilsulfóxido (WANG et al., 2012). Estudo realizado por García-Tejeda et al. (2014) demonstrou que o amido de milho esterificado com anidrido acético tem grande potencial de aplicação industrial como encapsulante de compostos bioativos. Enquanto que Kim et al. (2010) avaliaram dextrinas esterificadas com anidrido octenilsuccínico como substitutos parciais de gordura em cremes.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Os amidos de mandioca e milho foram obtidos pela Amafil Alimentos, Paraná, Brasil. O ácido málico ($C_4H_6O_5$ - *Sigma Aldrich*), o ácido clorídrico (HCl - 37% PA - CRQ Cromato Produtos Químicos), o álcool etílico (CH_3CH_2OH - PA 99,9% - *Alphatec*) e o hidróxido de sódio (NaOH - PA - Dinâmica) foram utilizados para a modificação química dos amidos.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Modificação dos amidos: dextrinização/esterificação

Os amidos de mandioca e milho foram modificados utilizando metodologia descrita por Xie; Liu (2004), com modificações. O ácido málico (2,5 - 5,0 - 7,5 % (m/m)), dissolvido em 250 mL água destilada, foi adicionado a 500 g de amido (base seca) a fim de obter uma pasta com 44 % de umidade. Para avaliar o efeito de um catalisador foram realizados ensaios nas mesmas condições, porém adicionando 0,05 % (m/m) de HCl em relação ao amido (base seca). Também foram realizados ensaios controle nas mesmas condições, porém sem adição de ácido málico. O pH das dispersões foi monitorado e os valores variaram com a concentração de ácido empregada em cada ensaio. Na Tabela 1 é apresentada a descrição dos ensaios realizados e seus respectivos valores de pH.

Tabela 1 - Descrição dos ensaios e determinação do pH.

Ensaio	Dextrinas de amido de mandioca	pH	Dextrinas de amido de milho	pH
Sem Catalisador	2,5% ácido málico	1,95	2,5% ácido málico	1,87
	5,0% ácido málico	1,72	5,0% ácido málico	1,74
	7,5% ácido málico	1,58	7,5% ácido málico	1,48
Com Catalisador (0,05% m/m)	2,5% ácido málico	1,18	2,5% ácido málico	1,23
	5,0% ácido málico	1,15	5,0% ácido málico	1,15
	7,5% ácido málico	1,12	7,5% ácido málico	1,10
	Controle: sem ácido málico	1,21	Controle: sem ácido málico	1,27

Em seguida, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e deixadas em repouso por 12 horas para melhor dispersão dos ácidos nas amostras. As amostras foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 45 °C até redução da umidade ($\leq 3\%$) e posteriormente foram moídas (moinho Modelo SL32 - Marca Solab) para padronização da granulometria. Após a moagem, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico de 150 °C por 4 horas para dextrinização/esterificação e, em seguida, foram lavadas com etanol 80% (v/v) (2 L/amostra), filtradas a vácuo, e parcialmente neutralizadas com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 3% (m/v) até pH 5,5. Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a 45 °C por 24 horas, moídas e armazenadas em recipientes plásticos herméticos.

4.2.2 Caracterização Físico-Química e Funcional

4.2.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR)

Os espectros foram obtidos utilizando espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (*Perkin Elmer* - modelo *Frontier*), em um intervalo de onda de 4000-500 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e 32 varreduras para cada leitura. As amostras foram previamente secas a 105 °C por 48 horas. Para obtenção das pastilhas, foi utilizado 100 mg de brometo de potássio (KBr) de grau espectroscópico e 2 mg de amostra seca, que foram homogeneizados em pistilo de ágata e prensados em prensa hidráulica manual aplicando 8 Kgf por 5 minutos.

4.2.2.2 Microscopia óptica dos grânulos após coloração diferencial

Os grânulos das amostras foram examinados por microscopia óptica após coloração diferencial com azul de metileno (CHRISTIANSON et al., 1969; SNYDER, 1984). Em triplicata, amostras de 200 mg foram suspensas em 20 mL de solução de azul de metileno 0,1 % (m/m) e mantidas sob agitação por 10 minutos. Após este período, as amostras foram exaustivamente lavadas com água deionizada e recuperadas por centrifugação. A análise foi realizada utilizando um microscópio óptico (BIOVAL, L2000A, câmera digital acoplada DCM130E).

4.2.2.3 Determinação do percentual de esterificação (%E) e grau de substituição (GS)

A determinação do percentual de esterificação (%E) foi realizada segundo o método de Smith (1967), com modificações, que se baseia na hidrólise alcalina da ligação éster. Em triplicata, amostras de 1,0 g de amido (b.s.) foram dispersas em 20 mL de água destilada. As amostras foram colocadas em banho térmico a 90 °C por 20 minutos. As dispersões foram resfriadas a temperatura ambiente, adicionadas de 3 gotas de fenolftaleína e tituladas com solução padronizada de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ até pH 8,3. Em seguida, foram acrescentados 10 mL de solução padronizada de NaOH 0,5 mol.L⁻¹ e as amostras foram deixadas em repouso por 24 horas. O excesso do álcali foi titulado com solução padronizada de ácido clorídrico (HCl) 0,5 mol.L⁻¹. Os valores encontrados para as amostras foram subtraídos dos valores encontrados para o controle. O %E representa a massa (g) de grupos malato (HOOC-CH₂-CH(OH)-C=O) introduzidos por 100 g de amido e foi determinado pela Equação 1.

$$\% E = \frac{(V_C - V_A)M \times 0,117066 \times 100}{m} \quad (1)$$

Na Equação 1, V_C corresponde ao volume da titulação do controle (mL), V_A ao volume da titulação da amostra, M a molaridade real do ácido (mol.L⁻¹) e m corresponde a massa das amostras em base seca (g).

O grau de substituição (GS) expressa, em base molar, o número médio de hidroxilas que foram substituídas em cada unidade de glicose da estrutura do amiláceo foi determinado pela Equação 2.

$$GS = \frac{162 \times \% \text{ Esterificação malato}}{(11706,6 - (116,066 \times \% \text{ Esterificação malato}))} \quad (2)$$

Na Equação 2, 162 é referente a massa molar de uma unidade de glicose anidra; 11706,6 é referente a massa molar do grupo malato multiplicado por 100; 116,066 é referente a massa molar do grupo malato menos 1.

4.2.2.4 Teor de amilose

O teor de amilose foi determinado de acordo com método ISO 6647 (*International Organization for Standardization*, 1987), utilizando como padrão de referência amidos com

teor de amilose conhecido. As amostras foram previamente desengorduradas utilizando extrator Soxhlet e metanol 90% (v/v) durante 24 horas, segundo Chrastil (1987). O amido desengordurado (100 mg) foi transferido para tubos de centrífuga e dispersos em 1 mL de etanol 96% (v/v) e 9 mL de NaOH 1 mol.L⁻¹. A dispersão foi aquecida em banho a 95 °C por 10 minutos para gelatinização do amido. Em seguida, a solução foi resfriada e transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL, completando-se o volume com água destilada. Alíquotas de 1 mL da solução foram transferidas para balões de 25 mL que foram adicionados de 0,25 mL de ácido acético 1 mol.L⁻¹ e 0,5 mL de solução de iodo 0,2% (0,2 g iodo/2,0 g de iodeto de potássio em 100 mL) e o volume foi completado com água destilada. As soluções foram mantidas em repouso ao abrigo da luz por 20 minutos e, em seguida, foram feitas leituras de absorvância em espectrofotômetro (UV-Vis) a 620 nm. A análise foi realizada em triplicata e o teor de amilose foi determinado pela Equação 3.

$$\text{Teor de Amilose} = \frac{\% \text{Amilose amido referência} \times A_1}{A_2} \quad (3)$$

Onde, A₁ é a absorvância da solução de amido e A₂ é a absorvância do amido de referência.

4.2.2.5 Viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca foi determinada segundo metodologia descrita por Leach (1963), usando viscosímetro *Cannon-Fenske* n° 50, mantido em banho de água ajustado a 30 °C. Nestas condições e em quintuplicata, foi determinado o tempo de fluxo (em segundos) das amostras diluídas (0,1 g.100 mL⁻¹) e dos solventes NaOH (1,0 mol.L⁻¹) e dimetilsulfóxido de sódio (DMSO) 90% (v/v). A viscosidade intrínseca foi calculada pela equação de Solomon; Ciuta (1962) com base em um único ponto, conforme Equação 4.

$$\eta_{intrínseca} = \left(\frac{1}{c}\right) \times \sqrt[2]{2(\eta_{sp} - \eta_{nR})} \quad (4)$$

Onde, η_{in} corresponde à viscosidade intrínseca (dL.g⁻¹), c à concentração da solução (g.dL⁻¹), η_{sp} à viscosidade específica (dL.g⁻¹) e η_{nR} corresponde à viscosidade relativa (dL.g⁻¹).

4.2.2.6 Determinação da dextrose equivalente (DE)

A determinação da dextrose equivalente (DE) foi realizada utilizando método descrito por Whelan (1964) e Miller (1959), com modificações. Foram pesadas 0,2 g de amostra, suspensas em 10 mL de água destilada e levadas a banho de água em ebulição por 10 minutos ou até completa solubilização do amiláceo. As dispersões foram resfriadas e transferidas quantitativamente para balões volumétricos de 25 mL, completando-se o volume com água destilada. Alíquotas de 1 mL das dispersões foram depositadas em tubos de ensaio com tampa e adicionadas de 1 mL de solução de ácido dinitro-salicílico (DNS) e, em seguida, foram mantidas em banho de água em ebulição por 5 minutos. Após resfriar, foram realizadas leituras das amostras em espectrofotômetro UV-Vis ajustado a 540 nm. Os cálculos para determinação da dextrose equivalente foram realizados com base em uma curva de calibração com soluções de glicose de concentração conhecida (0,4 a 2,5 mg.mL⁻¹).

4.2.2.7 Análise colorimétrica

A cor da superfície das amostras foi medida utilizando um colorímetro portátil da marca *Hunterlab Miniscan XE Plus* e os resultados são expressos segundo o sistema de cor CIELAB verificando-se os parâmetros luminosidade (L*) e cromaticidade (a*) e (b*) em diferentes pontos amostrais. A análise foi realizada em quintuplicata e os valores médios dos parâmetros verificados foram utilizados para calcular a diferença média de cor entre as amostras e os amidos nativos, segundo a Equação 5 (SHARMA, 2003).

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (5)$$

4.2.2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos grânulos foi analisada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) (*Hitachi, TM 3000 Hitachi Tabletop Microscope, Tokyo*). Pequenas quantidades de amostra foram depositadas na superfície de uma fita adesiva de dupla face e fixadas em *stubs* (porta amostras). As amostras foram observadas sistematicamente sob diferentes ampliações (1000x e 1500x).

4.2.2.9 Difractometria de raios – X (DRX) e cristalinidade relativa (CR)

As amostras foram previamente acondicionadas em dessecador contendo solução saturada de BaCl₂ (25 °C, aw = 0,9) durante 10 dias para equilíbrio das umidades. Os difratogramas foram obtidos utilizando uma unidade *Rigaku MiniFlex 300 (Tokyo, Japan)* (*Wide Angle Goniometer*), com radiação de Cu, linha K, L = 1,542 Å, velocidade de varredura de 1°.min⁻¹, voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA, sob ângulo 2θ variando de 2 a 50°. A cristalinidade relativa foi quantitativamente calculada com base na relação entre a área dos picos e a área total dos difratogramas, conforme metodologia descrita anteriormente por Nara; Komiya (1983), utilizando o software Origin, versão 7,5 (*Microcal Inc., Northampton, EUA*). Os gráficos foram plotados entre os ângulos 2θ de 2,5 a 42,5°.

4.2.2.10 Índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA)

O IAA e o ISA foram determinados segundo metodologia descrita por Anderson et al. (1970), com algumas modificações. Em tubos de centrífuga, previamente tarados, foram pesados 2,5 g de amostra e 30 mL de água destilada. Os tubos foram agitados durante 30 minutos em agitador mecânico e, em seguida, foram centrifugados a 3000 rpm por 10 minutos. Alíquotas de 10 mL do sobrenadante foram coletadas e depositadas em cadinhos de porcelanas previamente tarados, sendo deixados em estufa com circulação forçada de ar ajustada a 105 °C por 12 horas. O tubo com gel remanescente foi pesado, sendo o peso do resíduo de centrifugação obtido pela diferença no peso do tubo, e o peso do resíduo da evaporação foi obtido pela diferença de peso do cadinho. O IAA foi calculado conforme a Equação 6:

$$IAA = \frac{PRC \times 100}{PA - PRE} \quad (6)$$

Onde, PRC corresponde ao peso do resíduo de centrifugação (g), PA ao peso da amostra (g) (base seca) e PRE ao peso de resíduo de evaporação (g).

O ISA foi calculado pela relação entre o peso do resíduo de evaporação (PRE) (g) e o peso seco da amostra (PA) em base seca (g), conforme a Equação 7.

$$ISA = \frac{PRE}{PA} \quad (7)$$

4.2.2.11 Calorimetria diferencial de Varredura (DSC)

A análise térmica dos amiláceos foi realizada utilizando um calorímetro diferencial de varredura (TA *Instruments*, modelo DSC Q2000). O amido foi pesado (3,0 mg) em recipientes de alumínio para amostras voláteis, e adicionado de água destilada na proporção amido: água de 1:3. Os recipientes foram selados e equilibrados a temperatura ambiente por 2 h. O equipamento foi calibrado com índio. A varredura foi realizada de 30 a 110 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL.min⁻¹, segundo metodologia proposta por Lawal, (2004). Um recipiente de alumínio foi utilizado como referência. Com base nos termogramas foram obtidos os seguintes valores: temperatura de início (Ti), temperatura de pico (Tp), temperatura final (Tf), faixa de temperatura ($\Delta T = T_f - T_i$) e variação de entalpia (ΔH).

4.2.2.12 Claridade e turbidez de pasta

A claridade de pasta foi determinada segundo método descrito por Craig et al. (1989) baseado no percentual de transmitância (T %) de uma dispersão de amido. As dispersões de amido (1g.100 mL⁻¹) foram aquecidas em banho térmico a 95 °C por 30 minutos sob agitação. Em seguida, as soluções foram resfriadas a temperatura ambiente e a transmitância foi determinada em espectrofotômetro a 650 nm. A análise foi realizada em triplicata, sendo feitas leituras no dia do preparo das dispersões e após 3, 6 e 9 dias de armazenamento a temperaturas de 4-5 °C para avaliar a estabilidade.

Para determinação da turbidez das pastas foi utilizado turbidímetro da marca *Hanna*, modelo HI98703 (*fast tracker*). Em triplicata, dispersões de amido (1g.100mL⁻¹) foram gelatinizadas com auxílio de banho térmico a 95 °C por 30 minutos sob agitação. As amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e armazenadas sob refrigeração. A determinação da turbidez foi realizada no dia do preparo das dispersões e após 10 dias de armazenamento a temperaturas de 4-5 °C.

4.2.2.13 Propriedades de Pasta (RVA)

As propriedades de pasta foram avaliadas em equipamento *Rapid Visco Analyser* (RVA) (*Newport Scientific*). O peso de todas as amostras foi baseado a 14 % de umidade. Em triplicata, foram preparadas suspensões de amido nativo a 10 % (m/m), que foram submetidas a uma programação de temperatura que variou de 50 °C a 95 °C, finalizando a 50 °C, sob

rotação de 160 rpm. Os parâmetros viscoamilográficos avaliados nos amidos nativos foram: pico de viscosidade (PV) ou viscosidade máxima, quebra de viscosidade (QV) ou *breakdown* (diferença entre a viscosidade máxima e a viscosidade mínima), tendência à retrogradação (TR) ou *setback* (diferença entre a viscosidade final e a viscosidade mínima), viscosidade final (VF) e temperatura de pasta (TP).

Devido às diferenças no comportamento das dextrinas, estas foram avaliadas em suspensões a 25 % (m/m), que foram submetidas a uma programação de temperatura que variou de 25 °C a 95 °C, finalizando a 25 °C, também sob rotação de 160 rpm. Os parâmetros viscoamilográficos avaliados foram: viscosidade inicial (VI) a 25 °C; pico de viscosidade (PV) ou viscosidade máxima, quebra de viscosidade (QV) ou *breakdown* (diferença entre a viscosidade máxima e a viscosidade mínima), tendência a retrogradação (TR) ou *setback* (diferença entre a viscosidade final e a viscosidade mínima) e viscosidade final (VF) à 25 °C. O programa *Termoclines for Windows*, versão 2.2 (*Newport Scientific, Australia*) foi utilizado para o processamento dos resultados.

4.2.3 Análise Estatística

Todas as análises foram realizadas no mínimo em triplicata e os resultados obtidos foram analisados estatisticamente por ANOVA (análise de variância) e também, a diferença entre as médias de um parâmetro, pelo teste de *Tukey*, ao nível de 5 % de significância, utilizando o *software STATISTICA 7.0 (Statsoft Inc., USA)*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E FUNCIONAL

5.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de FTIR foi empregada com o objetivo de observar diferenças estruturais nas amostras de amidos após processo de termoconversão na presença de ácido málico. Os espectros de FTIR das dextrinas provenientes do amido de mandioca e de milho são apresentados na Figura 3.

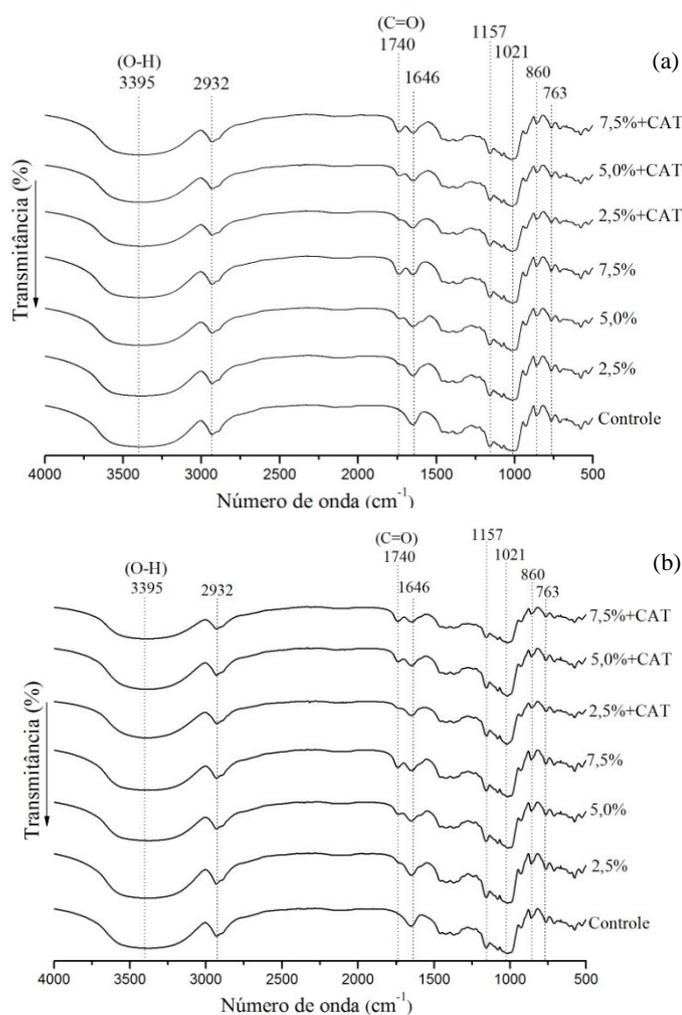


Figura 3. Espectros de FTIR das dextrinas provenientes do amido de mandioca (a) e do amido de milho (b). Controle: dextrina não esterificada. CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).

As dextrinas apresentaram padrões espectrais similares com picos de absorção característicos em 1021 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} e 1157 cm^{-1} que são atribuídos à posição de alongamento C-O. Outras bandas de absorção foram observadas nas regiões de 1646 cm^{-1} e 2932 cm^{-1} que provavelmente foram ocasionadas pela água fortemente ligada e por vibrações de alongamento C-H, respectivamente. As dextrinas apresentaram ainda uma ampla faixa de absorção localizada na região de 3395 cm^{-1} correspondente à vibração dos grupos hidroxilas (O-H) (DIOP et al., 2011; HU et al., 2013; SONG et al., 2010). Segundo Plata-Oviedo (1998), as bandas nas regiões de 763 cm^{-1} e 930 cm^{-1} indicam que o amiláceo está constituído por unidades de α -D-glicopirranose e, segundo Zuo et al. (2013), bandas próximas a 925 cm^{-1} são atribuídas à vibração da ligação glicosídica.

As dextrinas controle, de mandioca e de milho, não apresentaram bandas de grupos funcionais adicionais, enquanto que nas dextrinas tratadas com ácido málico foi observada a presença de uma nova banda de absorção em 1740 cm^{-1} que é atribuída ao alongamento da carbonila (C=O) do grupo éster (JAYAKUMAR et al., 2000; LIU et al., 2008; DIOP et al., 2011; XU et al., 2004), sugerindo que houve a esterificação das amostras tratadas com o ácido málico. Lei et al. (2014) também observaram a presença de banda de absorção próxima a 1740 cm^{-1} após esterificar dextrina de milho com anidrido octenilsuccínico, assim como Zhang et al. (2014) após acetilação do amido de milho sintetizado por microondas.

A intensidade relativa dos picos de absorção nesta região aumentou consideravelmente com o aumento da concentração de ácido málico em ambas as fontes de amido estudadas. Resultados semelhantes foram relatados anteriormente por Mei et al. (2015), após esterificação do amido de mandioca com ácido cítrico, assim como por Han et al. (2013), após acetilação de amido de milho. Aparentemente, a absorção nesta região não sofreu influência do catalisador ácido (HCl, 0,05% m/m).

O pico de absorção observado em 1740 cm^{-1} pode ser explicado pela reação de esterificação do amido com o ácido málico sintetizada em meio ácido e em alta temperatura. Na Figura 4 é representado um modelo estrutural de um segmento das macromoléculas do amido que reage com o ácido málico. A reação ocorre por substituição química, onde o hidrogênio das hidroxilas das macromoléculas do amido é substituído pelo grupo malato, formando monoésteres. Ao mesmo tempo, por ser bifuncional, não se pode descartar a possibilidade do ácido málico desenvolver ligações cruzadas com dois grupos hidroxilas do amido. O aumento da concentração de ácido málico aumenta o número de grupos ésteres introduzido, como verificado na intensidade de absorção em 1740 cm^{-1} por FTIR e, posteriormente na determinação do GS.

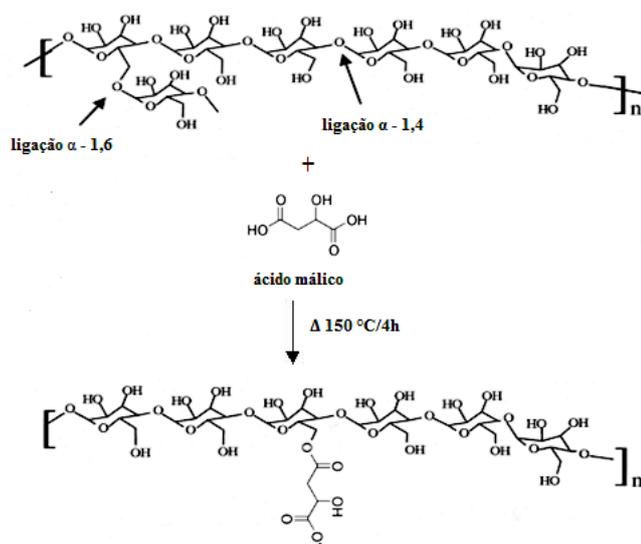


Figura 4. Modelo estrutural da reação do amido com o ácido málico.

5.1.2 Microscopia Óptica dos Grânulos após Coloração Diferencial

Os grânulos dos amidos nativos e das dextrinas foram examinados por microscopia óptica após coloração com azul de metileno para determinação qualitativa da densidade de cargas negativas (WUZBURG, 1986). As Figuras 5 e 6 mostram, respectivamente, as imagens da microscopia óptica dos grânulos dos amidos nativos de mandioca e de milho, bem como das suas respectivas dextrinas. Pode-se observar que os grânulos das dextrinas esterificadas apresentam coloração azul, cuja intensidade relativa pode ser associada à esterificação pelo ácido málico com formação de monoésteres, ficando em um extremo o grupo carboxilato, responsável pela característica aniônica (Figura 4). Segundo Takizawa et al. (2004), amidos modificados que apresentam grupos carboxílicos aniônicos têm maior afinidade para reagir com azul de metileno (catiônico).

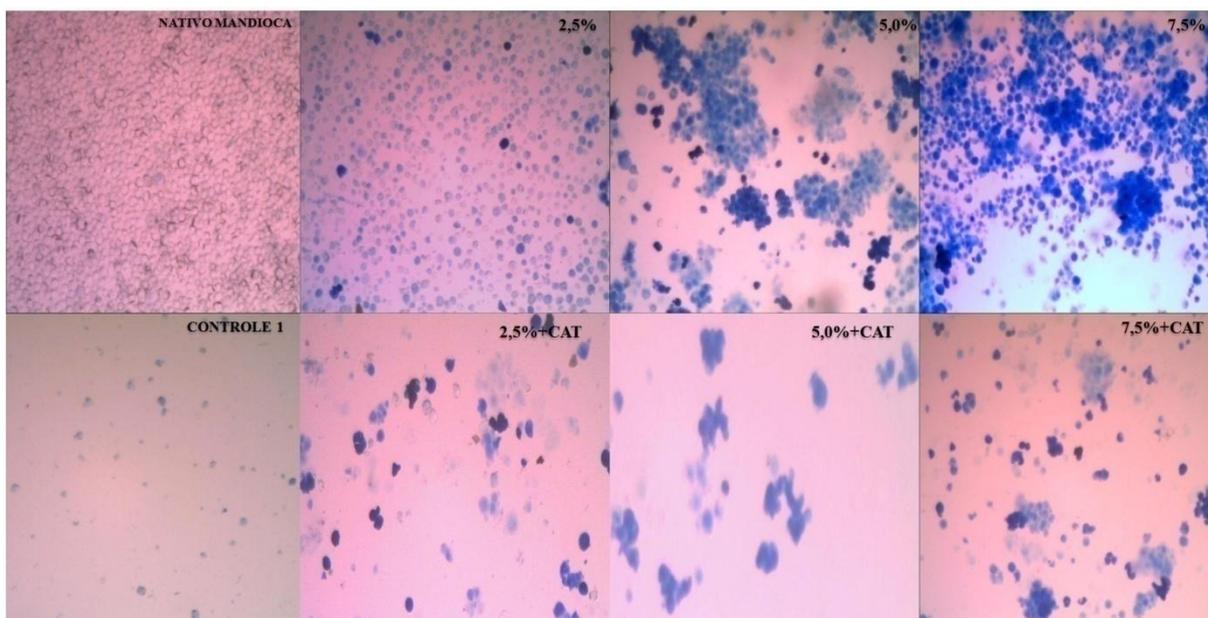


Figura 5 - Microscopia óptica após coloração com azul de metileno do amido nativo de mandioca e suas respectivas dextrinas. Controle: dextrina não esterificada.

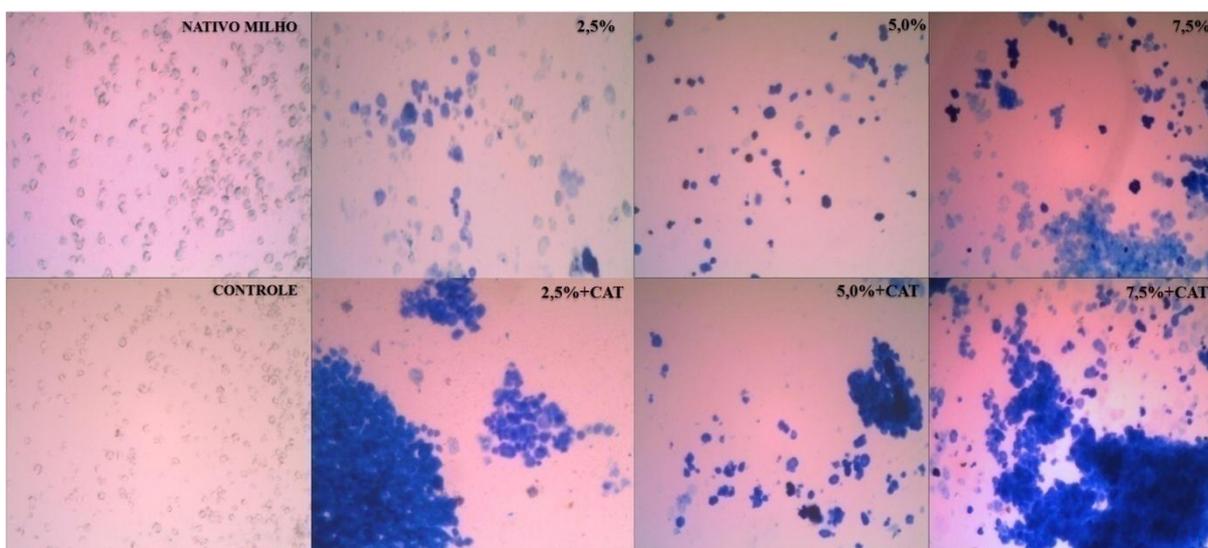


Figura 6 - Microscopia óptica após coloração com azul de metileno do amido nativo de milho e suas respectivas dextrinas. Controle: dextrina não esterificada.

Com base nas imagens obtidas, pode-se confirmar qualitativamente o caráter aniônico das dextrinas esterificadas, visto que os amidos nativos de mandioca e de milho e seus respectivos controles apresentaram apenas traços do corante. Vale ressaltar que com a ocorrência de ligações cruzadas a difusão do corante catiônico para o interior do grânulo é dificultada, assim a adsorção relativa pode diminuir nas dextrinas com maior concentração de ácido málico e catalisador.

5.1.3 Determinação do Percentual de Esterificação e Grau de Substituição (GS)

Na Tabela 2 encontram-se os valores do percentual de esterificação (%E) e do grau de substituição (GS) das dextrinas.

Tabela 2 - Percentual de esterificação (%E) e Grau de substituição (GS) das dextrinas.

Ensaio	Dextrinas de amido de mandioca		Dextrinas de amido de milho	
	%E*	(GS)	%E*	(GS)
2,5%	1,07 ^f ±0,10	0,015 ^f ±0,002	0,93 ^f ±0,05	0,013 ^f ±0,001
5,0%	1,86 ^d ±0,06	0,026 ^d ±0,001	1,59 ^d ±0,01	0,022 ^d ±0,000
7,5%	4,62 ^b ±0,02	0,067 ^b ±0,000	4,17 ^b ±0,11	0,060 ^b ±0,002
2,5% + CAT	1,32 ^e ±0,01	0,019 ^e ±0,000	1,31 ^e ±0,02	0,018 ^e ±0,000
5,0% + CAT	2,31 ^c ±0,19	0,033 ^c ±0,003	2,20 ^c ±0,03	0,032 ^c ±0,001
7,5% + CAT	4,91 ^a ±0,04	0,071 ^a ±0,001	4,79 ^a ±0,03	0,070 ^a ±0,000

*valores já descontados do controle; valores apresentam a média ± desvio padrão; médias seguidas por letras iguais na mesma coluna não diferem significativamente entre si ao nível de 5% (*Tukey*). CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).

O percentual de esterificação das dextrinas variou de 1,07 a 4,91 % para as dextrinas de amido de mandioca e de 0,93 a 4,79 % para as dextrinas de amido de milho (valores correspondentes aos ensaios 2,5% e 7,5 % + CAT, respectivamente). Nota-se (Tabela 2) que o aumento da concentração do ácido málico aumentou de forma gradativa o percentual de esterificação em ambas as fontes botânicas avaliadas e que a utilização de catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m) favoreceu significativamente ($p \leq 0,05$) a esterificação das mesmas. Como consequência da variação nos percentuais de esterificação, o grau de substituição variou de 0,015 a 0,071 para as dextrinas de amido de mandioca e de 0,013 a 0,070 para as dextrinas de amido de milho. De maneira análoga ao %E, o aumento da concentração de ácido e a utilização de catalisador aumentaram o GS das dextrinas obtidas. Resultados semelhantes foram reportados por Mei et al., (2015) ao esterificar amido de mandioca com ácido cítrico. Os autores verificaram que o GS variou de 0,058 para 0,178 quando a concentração de ácido passou de 10 para 30 % (m/m). Jyothi et al. (2007) também utilizaram ácido cítrico (17,78 – 53,37 % m/m) para esterificar amido de mandioca e encontraram GS que variaram de 0,005 a 0,063.

Os resultados indicam que formação de ligações ésteres é favorecida em meio ácido. Kim et al. (2010), por exemplo, utilizaram anidrido octenilsuccínico (3% m/m) para preparar amilodextrinas de arroz com GS que variaram de 0,0149 a 0,0232 e, segundo os autores, o pH do meio tem grande influência no GS, de maneira que os maiores valores foram obtidos em

meio ácido (pH=3). No presente estudo, esse comportamento pode ser atribuído a hidrólise das macromoléculas do amido facilitada pela catálise ácida, favorecendo a monoesterificação pela ação do ácido málico nas cadeias do amido.

Segundo classificação sugerida por Wurzburg (1986), as dextrinas obtidas no presente estudo podem ser caracterizadas com baixo grau de substituição (0,01-0,2), o que segundo Bhandari; Singhal (2002) é o mais requerido em amidos modificados para aplicações alimentícias.

5.1.4 Teor de amilose

A determinação do teor de amilose é um importante parâmetro na caracterização de amidos, considerando que a sua composição e organização macromolecular estão diretamente relacionadas à sua funcionalidade (GÉRARD et al. 2001; PERONI; ROCHA; FRANCO 2006). A Tabela 3 apresenta os resultados encontrados na determinação do teor de amilose das dextrinas e de seus respectivos amidos nativos.

Tabela 3. Teor de amilose das dextrinas e seus respectivos amidos nativos.

Ensaio	Teor de amilose (%)	
	Amostras de amido de mandioca	Amostras de amido de milho
Nativo	17,87 ^a ± 0,16	22,02 ^a ± 0,25
2,5%	5,83 ^b ± 0,08	8,38 ^b ± 0,12
5,0%	4,21 ^c ± 0,14	6,51 ^c ± 0,09
7,5%	3,65 ^d ± 0,11	6,46 ^c ± 0,15
2,5% + CAT	1,18 ^f ± 0,03	3,63 ^{de} ± 0,06
5,0% + CAT	1,15 ^f ± 0,05	3,46 ^{de} ± 0,03
7,5%+CAT	1,11 ^f ± 0,03	3,30 ^e ± 0,03
Controle	2,30 ^e ± 0,14	3,74 ^d ± 0,06

*valores apresentam a média ± desvio padrão; médias seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem significativamente entre si ao nível de 5% (Tukey). Controle: dextrina não esterificada. CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).

Os amidos nativos de mandioca e de milho apresentaram 17,87 e 22,02 % de amilose, respectivamente. Segundo Rolland-Sabaté et al. (2012), os teores de amilose em amidos dependem da fonte botânica e da variedade genotípica. Hoover (2001), por exemplo, encontrou valores que variaram de 18,6 a 23,6 % de amilose em diferentes variedades de amido de mandioca, enquanto que Alvarado et al. (2013) encontraram valores entre 16,7 e

21,7%. Sandhu; Singh (2007) encontraram de 16,9 a 21,3 % de amilose em diferentes variedades de amido de milho, valores estes que foram inferiores ao reportado por Singh et al. (2004) que encontraram 22,2 %. Além da variedade botânica e genotípica, os diferentes métodos analíticos aplicados na determinação do teor de amilose também podem contribuir para as diferenças encontradas na literatura.

A termoconversão do amido promoveu uma redução nos teores de amilose das dextrinas de ambas as fontes botânicas estudadas, como previsto anteriormente por Wang et al. (2001) e Wurzburg (1995). Nota-se (Tabela 3) que o conteúdo de amilose diminuiu com o aumento da concentração de ácido málico e uma diminuição mais evidente foi verificada nas amostras catalisadas, indicando que o catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m) favoreceu a hidrólise durante o processo de dextrinização. Porém, nas amostras catalisadas o aumento da concentração de ácido málico não influenciou significativamente nos teores de amilose das dextrinas de amido de mandioca e de milho. Esses resultados sugerem que a hidrólise é catalisada em meio ácido e, segundo estudos anteriores (KAINUMA; FRENCH, 1971; ATICHOKUDOMCHAI et al., (2000); KUAKPETTON; WANG 2006; SANDHU et al., 2008; NADIHA et al., 2010), ocorre, preferencialmente, na região amorfa dos anéis semi-cristalinos dos grânulos de amido, devido, principalmente, a maior acessibilidade ocasionada pela predominância da molécula de amilose nesta região. Com isso, supõe-se que as cadeias de amilose são hidrolisadas a tamanhos menores, dificultando sua complexação com o iodo, o que justifica a redução encontrada nos teores de amilose após o processo de termoconversão em meio ácido. A complexação com iodo também pode ser afetada por uma possível repolimerização dos fragmentos dextrinizados, colaborando para uma diminuição no teor de amilose.

5.1.5 Viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca é uma propriedade física que mede, essencialmente, a fricção interna ou a resistência ao escoamento de moléculas que, em dispersões diluídas, apresentam elevado peso molecular (LEACH, 1963). Nesta análise, assume-se que as moléculas poliméricas em dispersão têm grande influência sobre a viscosidade do solvente, perturbando o escoamento do mesmo no interior de um viscosímetro capilar (TANGLERTPAIBUL; RAO, 1987; PIETRZYK et al., 2014). Desta maneira, muitos trabalhos vêm utilizando a viscosidade intrínseca como critério importante na investigação dos efeitos do processo de modificação

sobre a estrutura molecular dos amidos, uma vez que esta propriedade está intimamente relacionada com o peso molecular (MAJZOBI et al., 2012; KOWITTAYA; LUMDUBWONG, 2014; SHI et al., 2015).

Na Tabela 4 são apresentados os resultados da viscosidade intrínseca em dois tipos de solventes (NaOH e DMSO), que foram realizados a fim de melhor investigar as características das amostras quanto a esta propriedade.

Tabela 4. Viscosidade intrínseca das dextrinas e dos amidos nativos em NaOH (1mol.L⁻¹) e DMSO 90%.

Ensaio	Viscosidade intrínseca (dL.g ⁻¹)			
	NaOH		DMSO	
	Amostras de amido Mandioca	Amostras de amido de milho	Amostras de amido Mandioca	Amostras de amido de milho
Nativo	2,66 ^a ± 0,01	2,19 ^a ± 0,01	2,89 ^a ± 0,01	2,78 ^a ± 0,01
2,5%	0,28 ^d ± 0,01	0,28 ^d ± 0,02	0,75 ^f ± 0,02	1,25 ^g ± 0,06
5,0%	0,53 ^b ± 0,02	0,37 ^b ± 0,02	1,26 ^e ± 0,03	2,02 ^e ± 0,02
7,5%	0,28 ^d ± 0,01	0,33 ^c ± 0,01	1,41 ^d ± 0,01	2,33 ^d ± 0,05
2,5% + CAT	0,21 ^e ± 0,01	0,27 ^d ± 0,03	1,44 ^d ± 0,01	1,88 ^f ± 0,06
5,0% + CAT	0,52 ^b ± 0,02	0,37 ^b ± 0,02	2,05 ^c ± 0,02	2,17 ^c ± 0,01
7,5% + CAT	0,28 ^d ± 0,01	0,34 ^c ± 0,01	2,30 ^b ± 0,04	2,57 ^b ± 0,05
Controle	0,49 ^c ± 0,01	0,32 ^c ± 0,01	0,54 ^g ± 0,01	0,99 ^h ± 0,01

*valores apresentam a média ± desvio padrão; médias seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem significativamente entre si ao nível de 5% (Tukey). Controle: dextrina não esterificada. CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).

Os valores de viscosidade intrínseca encontrados para os amidos nativos de mandioca e milho estão próximos dos reportados na literatura. Plata-Oviedo e Camargo (1998), por exemplo, encontraram 2,57 dL.g⁻¹ para o amido nativo de mandioca, assim como Zambrano; Camargo e Tavares (2001) e Cavallini e Franco (2010). Ao analisarem a viscosidade intrínseca do amido nativo de milho, Cunningham (1996) encontrou 2,43 dL.g⁻¹ enquanto que Van Der Einde et al. (2004) encontraram 2,25 dL.g⁻¹. Em estudo sobre as características físico-químicas e estruturais de amidos de mandioca e milho, Ferrini et al. (2008) analisaram a viscosidade intrínseca e obtiveram, respectivamente, valores de 2,36 e 1,85 dL.g⁻¹. As diferenças nos valores da viscosidade intrínseca podem estar relacionadas às condições de análise, bem como às variedades genótípicas dentro de uma mesma espécie botânica (CEREDA, 2002) que conferem diferenças quanto ao tamanho e à configuração molecular dos grânulos de amido (COWIE, 1960; AHMAD et al., 1999).

Observa-se que, em ambos os solventes, as dextrinas apresentaram viscosidade intrínseca significativamente inferior aos amidos nativos, indicando que houve degradação molecular ocasionada pela termoconversão do amido na presença de ácido málico. Esses resultados, assim como a redução nos teores amilose, sugerem que a modificação não foi restrita a superfície dos grânulos, ocasionando, possivelmente, alteração da estrutura macromolecular. Reduções nos valores de viscosidade intrínseca também foram observadas por Singh et al. (2011) após a esterificação do amido de sorgo com anidrido acético, e por Majzoobi et al. (2014), ao avaliarem os efeitos dos ácidos cítrico e málico nas propriedades físico-químicas de amido de trigo.

Para os ensaios realizados em solvente DMSO (Tabela 4), a viscosidade intrínseca das dextrinas esterificadas aumentou gradualmente com o aumento da concentração de ácido málico e, conseqüentemente, com o aumento do GS, sendo que essa tendência foi mais evidente nas amostras catalisadas. Resultados semelhantes foram reportados recentemente por Zhang et al. (2014) ao introduzir grupos acetil em amidos de milho por substituição. O fato das dextrinas com maior GS apresentarem maior viscosidade intrínseca sugere a ocorrência de um ligeiro intercruzamento, que seria responsável por manter um arranjo melhor estruturado dos fragmentos dextrinizados, originando moléculas com geometria mais complexa que dificultam o fluxo de escoamento do solvente e conduzem o aumento na viscosidade intrínseca. Além disso, nas dextrinas com maior GS há, provavelmente, maior quantidade de monoesterificação. Neste caso, os grupos malato introduzidos se comportam como pequenas ramificações que, por serem carregados negativamente, tendem a causar repulsão molecular, aumentando o raio hidrodinâmico das moléculas.

Já para os ensaios realizados em solvente NaOH, observou-se um aumento significativo nos valores da viscosidade intrínseca quando a concentração de ácido málico passou de 2,5 para 5,0 % porém, quando a concentração passou de 5,0 para 7,5 %, notou-se um decréscimo na viscosidade intrínseca. Neste solvente, não foi verificada diferença significativa entre os ensaios com e sem catalisador, com exceção das dextrinas de amido de mandioca com 2,5% de ácido málico. Com base nesses resultados, acredita-se que este solvente, por ser altamente alcalino, possa ter hidrolisado as ligações ésteres no amido anulando a influência destas ligações no processo de escoamento do solvente, medindo apenas a viscosidade dos fragmentos livres.

5.1.6 Determinação da dextrose equivalente (DE)

A determinação da dextrose equivalente (DE) pode ser utilizada para avaliar a extensão da hidrólise em amidos modificados, indicando o grau de fragmentação das macromoléculas durante o tratamento e é expressa como porcentagem de açúcares redutores (SETSER; ROCETE, 1992; WANG; WANG 2000; MUN; SHIN, 2006).

Na Tabela 5 são apresentados os resultados obtidos na determinação da DE das dextrinas provenientes dos amidos de mandioca e de milho.

Tabela 5. Determinação de dextrose equivalente das dextrinas de amidos de mandioca e milho.

Ensaio	Dextrose equivalente (%)	
	Dextrinas de amido de mandioca	Dextrinas de amido de milho
2,5%	6,89 ^f ± 0,06	8,56 ^f ± 0,07
5,0%	7,71 ^e ± 0,01	9,54 ^e ± 0,07
7,5%	9,17 ^d ± 0,04	10,04 ^d ± 0,02
2,5% + CAT	9,76 ^c ± 0,15	10,86 ^c ± 0,13
5,0% + CAT	10,25 ^b ± 0,03	11,92 ^b ± 0,03
7,5%+CAT	11,33 ^a ± 0,19	12,38 ^a ± 0,10
Controle	9,07 ^d ± 0,10	11,05 ^c ± 0,02

*valores apresentam a média ± desvio padrão; médias seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem significativamente entre si ao nível de 5% (*Tukey*). Controle: dextrina não esterificada. CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).

Os resultados de DE encontrados para as dextrinas de amido de mandioca e de milho variaram, respectivamente, de 6,89 a 11,33% e de 8,56 a 12,38 % (valores referentes aos ensaios 2,5 e 7,5% + CAT). Pode-se observar (Tabela 5) que os valores de DE aumentaram gradualmente com o aumento da concentração de ácido málico e que a presença do catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m) contribui significativamente ($p \leq 0,05$) para um aumento dos mesmos, tanto nas dextrinas de amido de mandioca quanto nas de amido de milho. Este comportamento está diretamente relacionado com um aumento de segmentos redutores devido à extensão da hidrólise das ligações glicosídicas das macromoléculas do amido, aumentando o grau de despolimerização após o processo de dextrinização (WURZBURG, 1986; CEREDA; VILPOUX, 2003). Zambrano e Camargo (1999) avaliaram os efeitos do tratamento ácido sobre os valores da DE em amidos de mandioca tratados com ácido clorídrico e observaram que quanto maior é a concentração de ácido, maiores são os resultados. Segundo Wurzburg (2006), a DE em dextrinas aumenta, progressivamente, à medida que ocorre a conversão do

amido e, no presente estudo, a esterificação utilizando ácido málico pode influenciar neste parâmetro, atuando como um co-reagente na dextrinização do amido.

5.1.7 Análise colorimétrica

A análise colorimétrica é de grande importância para a indústria de alimentos, pois está intimamente relacionada com a aceitação dos consumidores e, em se tratando de amidos como ingredientes, estes devem interferir o menos possível nas características de cor do produto final. A cor é uma percepção visual que pode ser descrita por um sistema tridimensional dado por coordenadas retangulares, denominados parâmetros luminosidade L^* , que se estende do claro (+) ao escuro (-), componente de cromaticidade a^* , do vermelho (+) ao verde (-) e o componente de cromaticidade b^* , do amarelo (+) ao azul (-), que juntos consistem no espaço psicométrico CIENLAB (LAWLESS; HEYMANN 1998), que foi utilizado para obter os parâmetros colorimétricos apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Valores dos parâmetros luminosidade (L^*), cromaticidade (a^*) e (b^*) e a diferença total de cor das amostras em relação aos amidos nativos (ΔE).

Ensaio	Parâmetros colorimétricos							
	Amostras de amido de mandioca				Amostras de amidos de milho			
	L	a^*	b^*	ΔE	L	a^*	b^*	ΔE
Nativo	99,08 ^a ±0,30	0,53 ^f ±0,04	1,99 ^b ±0,11	-	98,84 ^a ±0,12	0,03 ^e ±0,01	7,41 ^g ±0,09	-
2,50%	95,71 ^b ±0,05	1,44 ^d ±0,02	7,55 ^f ±0,05	6,57	97,15 ^b ±0,13	0,25 ^d ±0,03	8,84 ^f ±0,11	2,22
5,00%	94,52 ^c ±0,13	1,47 ^d ±0,04	8,65 ^e ±0,04	8,13	96,39 ^c ±0,14	0,47 ^c ±0,05	10,48 ^e ±0,10	3,95
7,50%	94,26 ^c ±0,10	2,18 ^c ±0,04	10,49 ^d ±0,07	9,91	94,95 ^d ±0,08	0,76 ^b ±0,06	11,72 ^d ±0,10	6,16
2,5%+CAT	89,83 ^d ±0,22	2,54 ^b ±0,12	14,69 ^c ±0,06	15,84	88,83 ^e ±0,58	2,78 ^a ±0,12	12,14 ^d ±0,13	16,42
5,0%+CAT	88,44 ^e ±0,17	3,76 ^a ±0,16	18,85 ^b ±0,10	20,2	88,34 ^e ±0,26	2,84 ^a ±0,04	20,13 ^c ±0,13	17,64
7,5%+CAT	88,22 ^e ±0,16	3,82 ^a ±0,16	19,42 ^a ±0,13	20,8	87,51 ^f ±0,50	2,89 ^a ±0,04	21,31 ^b ±0,15	20,54
Controle	96,34 ^b ±0,08	0,93 ^e ±0,03	6,13 ^g ±0,06	4,98	95,83 ^c ±0,26	0,17 ^d ±0,02	24,30 ^a ±0,14	5,26

*valores apresentam a média \pm desvio padrão; médias seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem significativamente entre si ao nível de 5% (Tukey). Controle: dextrina não esterificada. CAT: Catalisador ácido (HCL; 0,05% m/m).

Os resultados indicam que o processo empregado diminui a luminosidade do amido e produz dextrinas com maior tendência ao vermelho e ao amarelo, uma vez que os resultados foram positivos para os parâmetros a^* e b^* . Essa tendência aumentou com o aumento da concentração de ácido málico e foi mais evidente nas amostras catalisadas (HCL, 0,05% (m/m)), onde ocorre maior hidrólise de ligações glicosídicas. Resultados semelhantes foram

observados por Ueno, Izumi e Kato (1976), após dextrinização de amido de milho e por Sarifudin e Assiry (2014) na obtenção de dextrinas por processo de extrusão. Mbougoung et al. (2012) relataram uma diminuição no parâmetro (L^*) e um aumento positivo do parâmetro (a^*) em amostras de amidos de batata e mandioca após procedimento de acetilação, sendo que quanto maior a intensidade do processo, maior foi perda de luminosidade dos amidos de mandioca substituídos. No caso das dextrinas produzidas, a perda de luminosidade e as variações nos parâmetros de cor podem ter sido ocasionadas pela temperatura elevada do processo de termoconversão do amido, provocando reações de escurecimento não enzimático devido à presença de açúcares redutores. Segundo Wurzburg (2006), dextrinas obtidas por termoconversão podem apresentar alterações de cor, cuja intensidade varia com as condições do processo.

O ΔE calculado aponta a diferença média de cor que existe entre as dextrinas e seus respectivos amidos nativos, de forma que quanto menor o ΔE , mais próximo a dextrina está da tonalidade de cor natural do amido. Neste caso, as dextrinas dos tratamentos com menor concentração de ácido málico apresentaram maior semelhança em relação ao amido nativo e as dextrinas obtidas a partir do amido de milho sofreram menor influência do tratamento em relação a sua cor natural, devido, provavelmente, a tonalidade mais amarelada inerente ao amido nativo de milho. Segundo Moritz (2011), os resultados encontrados para o ΔE das dextrinas de ambas as fontes de amido estudadas indicam que há diferença distinguível de cor a olho nu em relação ao controle. De modo geral, o ΔE foi diretamente dependente das condições de modificação. Resultados semelhantes foram reportados por Laurentin et al. (2003) após termoconversão dos amidos de mandioca e milho.

5.1.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Segundo Singh, Kaur e McCarthy (2007), a modificação de amidos envolve fenômenos físicos, químicos e bioquímicos que alteram, muitas vezes, a superfície de contato dos grânulos de amidos e, nestes casos, a microscopia desempenha um papel importante na compreensão das diferenças na morfologia granular dos amidos modificados. Neste sentido, a microscopia foi utilizada para avaliar os efeitos da dextrinização/esterificação sobre a morfologia dos grânulos dos amidos. Nas Figuras 7 e 8 são apresentadas, respectivamente, as micrografias dos grânulos provenientes do amido de mandioca (nativo e dextrinas) e dos

grânulos provenientes do amido de milho (nativo e dextrinas), nas ampliações 1000x (Figuras 7 e 8 a - h) e 1500x (Figuras 7 e 8 a*- h*).

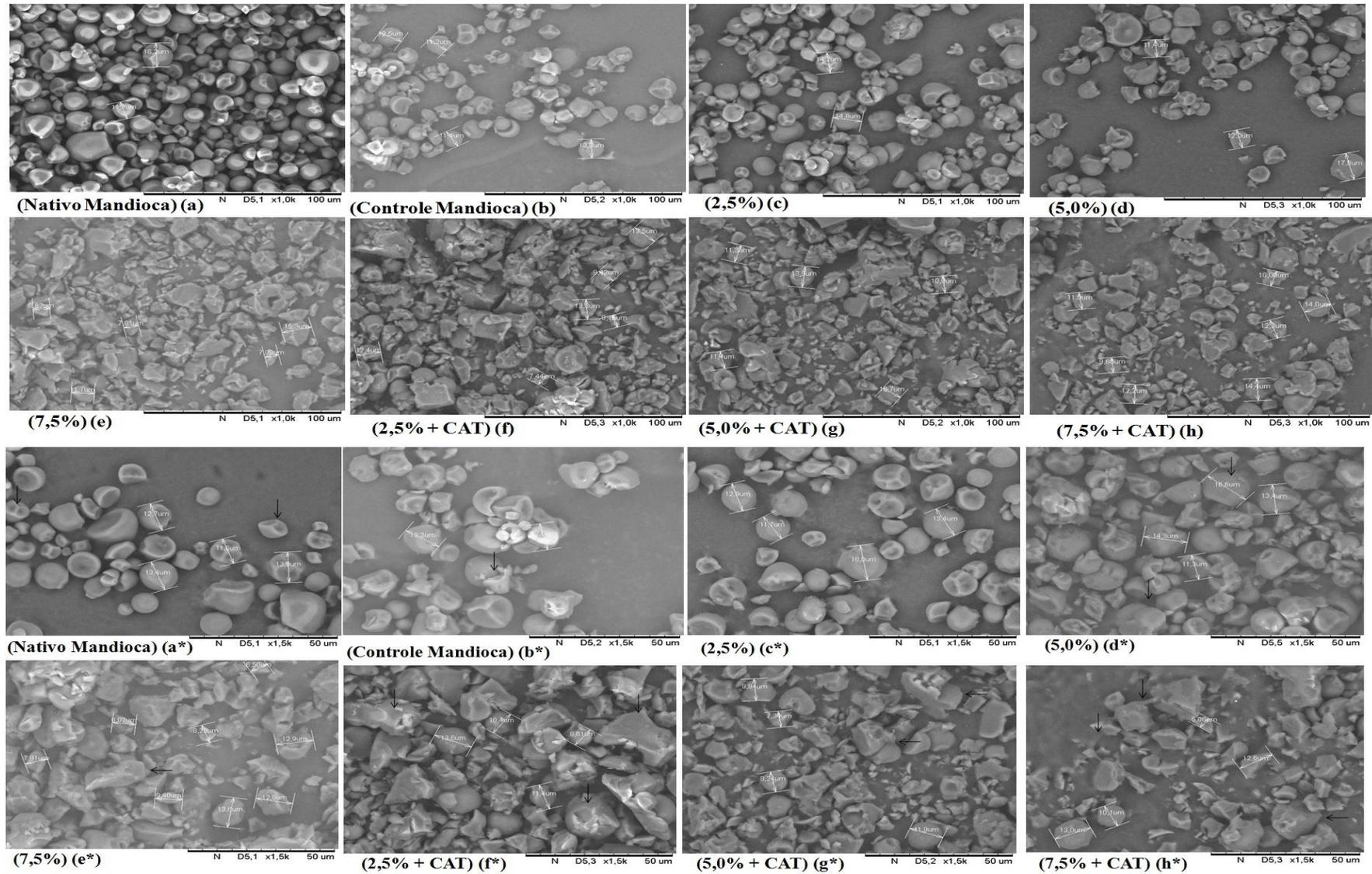


Figura 7. Micrografias dos grânulos do amido nativo de mandioca e das suas dextrinas nas ampliações 1000x (a-h) e 1500x (a* - h*). Controle: dextrina não esterificada. CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).

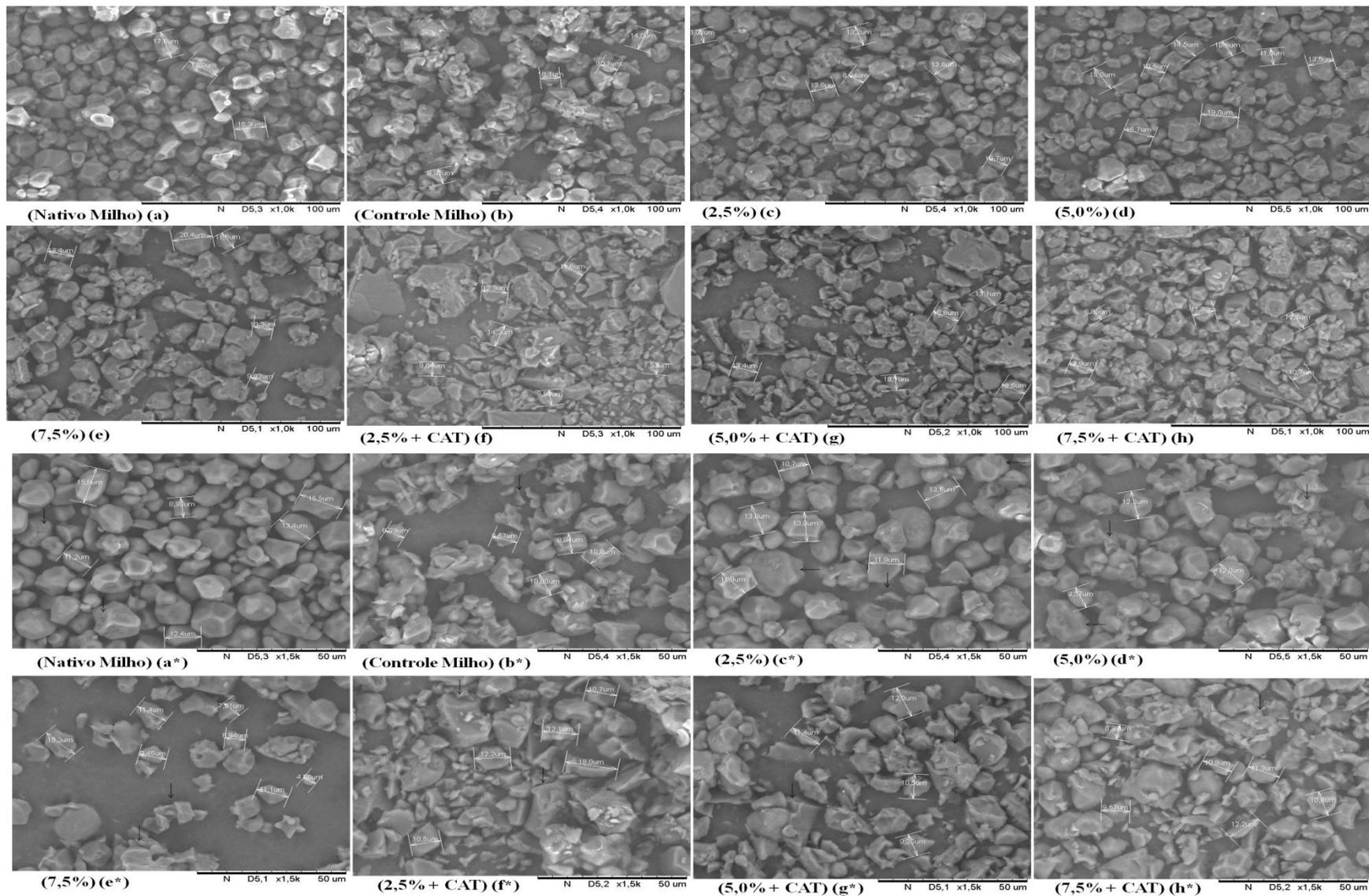


Figura 8. Micrografias dos grânulos do amido nativo de milho e das suas dextrinas nas ampliações 1000x (a-h) e 1500x (a* - h*). Controle: dextrina não esterificada. CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).

O amido nativo de mandioca apresentou superfície lisa e forma arredondada, sendo que alguns grânulos apresentaram uma extremidade truncada (Figura 7a*↓), concordando com os resultados encontrados por Cavallini; Franco (2010), Martínez-Bustos et al. (2007) e Sanguanpong et al. (2003). Por outro lado, o amido nativo de milho apresentou forma poligonal irregular e superfície lisa, sendo que alguns grânulos apresentaram pequenos poros superficiais (Figura 8a e 8a*↓). Dados semelhantes foram encontrados por Ferrini, et al. (2008), Lin, Lii e Chang (2005) e Chang, Lin e Lii (2004).

Pode-se observar (Figuras 7 e 8) que a termoconversão do amido na presença de ácido málico manteve o formato granular das dextrinas nos ensaios com 2,5 % de ácido málico, sendo que nas concentrações de 5,0 e 7,5 % foi observada, de forma mais evidente, a perda da morfologia granular e formação de fragmentos irregulares. Nas micrografias das dextrinas catalisadas pode-se observar a presença de fragmentos pontiagudos e estruturas facetadas, resíduos da degradação do amido, que apresentaram, em sua maioria, uma superfície esfolada.

As dextrinas substituídas com catalisador apresentaram fusão dos grânulos, como pode ser observado de forma mais evidente nas Figuras 7 e 8 (f*, g*, h*↓). A perda da integridade granular, assim como a presença de fragmentos reassociados de tamanhos aleatórios, pode ser atribuída à introdução dos grupos hidrofílicos nas macromoléculas do amido que, conseqüentemente, originam um aumento das ligações de hidrogênio. Outros trabalhos também relataram uma fusão dos grânulos após a substituição por acetilação em amidos de milho (DIOP et al., 2011; SINGH; CHAWLA; SINGH, 2004; SINGH; KAUR; SINGH 2004) e mandioca (MBOUGUENG et al., 2012). Também não pode ser descartada a fusão térmica dos grânulos facilitada pela presença dos grupos malato.

González e Pérez (2006) estudaram o efeito da acetilação no amido de arroz e também notaram alterações na morfologia dos grânulos após a substituição. Segundo os autores, a superfície dos grânulos ficou mais áspera, apresentando bordas indefinidas e adesão de fragmentos de material de degradação nas superfícies.

Além da esterificação, as condições de dextrinização (baixa umidade do amido em pH ácido e temperatura elevada) podem ter contribuído para as alterações morfológicas observadas nos grânulos das dextrinas, visto que as alterações mencionadas também foram verificadas nas amostras controle, porém o efeito foi menor. Laurentin et al. (2003) não verificaram diferenças morfológicas após dextrinização de amidos de mandioca com concentrações relativamente elevadas de catalisador ácido, porém, segundo Campechano-Carrera et al. (2007), a dextrinização do amido induz a quebra das ligações glicosídicas afetando a entropia do sistema que pode causar alterações na estrutura cristalina e,

consequentemente, na morfologia dos grânulos. Isso leva a crer que as alterações observadas no presente estudo foram devido às reações simultâneas de esterificação e dextrinização.

5.1.9 Difractometria de raios-X (DRX) e cristalinidade relativa (CR)

A difratometria de raios-X tem sido amplamente empregada na caracterização estrutural de amidos nativos e modificados, visando determinar mudanças na cristalinidade dos grânulos (ZOBEL et al., 1988; GARG; KUMAR, 2011). Os grânulos dos amidos apresentam estruturas cristalinas com padrões de difração específicos, que podem ser classificados como tipo A, B ou C. O padrão cristalino tipo A é caracterizado por apresentar picos singletos em 2θ a 15° e 23° , e um dubleto a 17° e 18° , enquanto que o padrão tipo B apresenta picos singletos em 2θ a $5,6^\circ$ e 17° , e um dubleto em 22° e 24° . O padrão cristalino tipo C é considerado uma mistura dos padrões A e B, podendo ser classificado em C_A ou C_B , de acordo com a sua proximidade com os padrões A ou B (GALLANT et al., 1997; HIZUKURI et al., 1997).

Os difratogramas das dextrinas e dos seus respectivos amidos nativos são apresentados na Figura 9. O amido nativo de mandioca apresentou um suave pico de difração por volta de $5,6^\circ$ em 2θ , que é característico de padrão tipo B, e picos em 15° , 17° e 18° (Figura 9a), característicos de padrão tipo A, o que indica que este amido pode ser classificado como sendo padrão C_A , devido a sua proximidade maior com o padrão do tipo A. Jyothi et al. (2010), Campanha (2010) e Pepe (2011) também evidenciaram esse padrão de difração para o amido de mandioca. Porém, muitos trabalhos relatam padrão cristalino tipo A para este amido (FERRINI, et al., 2008; ROCHA et al., 2010; SANGUANPONG et al., 2003).

As dextrinas obtidas a partir do amido de mandioca apresentaram um decréscimo na intensidade de todos os picos de difração, inclusive no pico correspondente a $5,6^\circ$ em 2θ , que desapareceu, passando de padrão cristalino tipo C_A para A (Figura 9a). Considerando que o padrão tipo C é uma mistura dos padrões A e B, o desaparecimento das características do padrão cristalino B sugere a degradação da fração desses cristais presente no grânulo do amido nativo. Isso evidencia que a hidrólise ocorre preferencialmente nas regiões amorfas do grânulo de amido, visto que, no polimorfismo tipo C, os cristais tipo B estão concentrados nas áreas amorfas do amido, enquanto que as áreas cristalinas são compostas primariamente pelos cristais tipo A (JINGLIN et al., 2009; SHUJUN et al., 2008). Kim et al. (2012) também demonstraram que os cristais tipo B são mais suscetíveis a hidrólise ácida do que os cristais

tipo A. Uma mudança no padrão cristalino de amidos tipo C para padrão tipo A também foi observada por outros autores (CAMPANHA 2010; JIPING et al., 2007; SHUJUN et al., 2008; WANG; YU; YU, 2008).

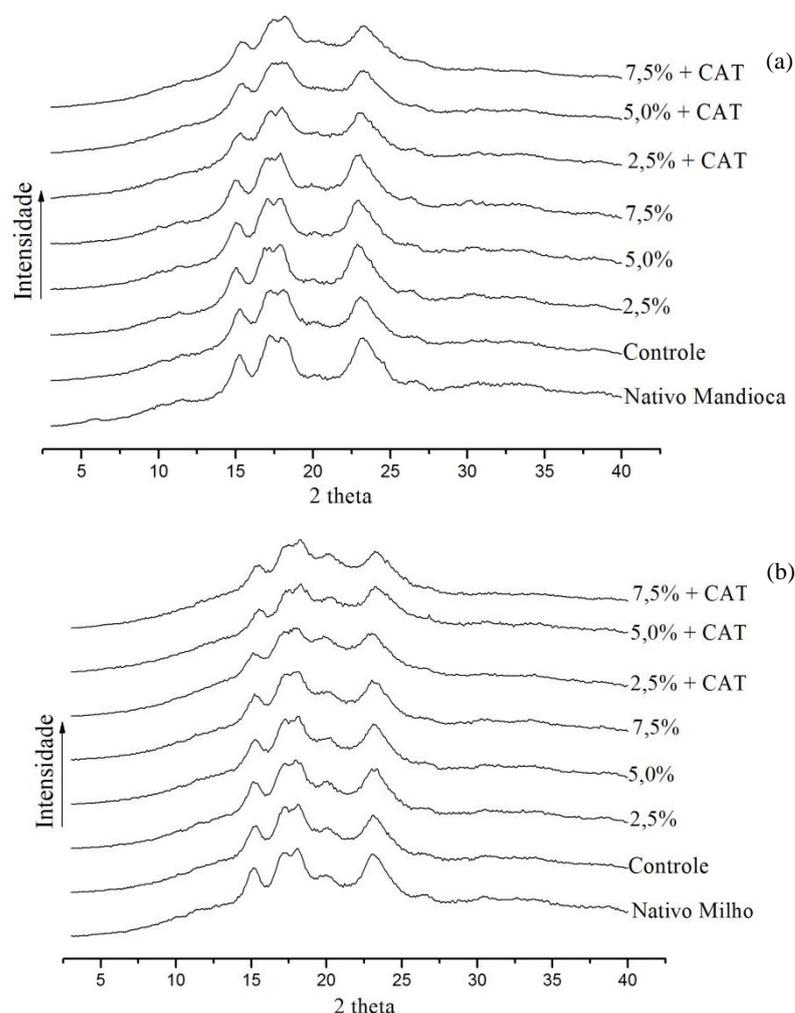


Figura 9. Difratomogramas de raios-X do amido nativo de mandioca (a) e do amido nativo de milho (b) e suas respectivas dextrinas. Controle: dextrina não esterificada. CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).

O amido nativo de milho, assim como suas dextrinas, apresentou padrão cristalino tipo A, com picos de difração característicos (Figura 9b). Este padrão cristalino também foi observado por Diop et al. (2011) e Chi et al. (2008) ao analisarem amido regular de milho por DR-X. Neste caso, a termoconversão do amido na presença de ácido málico não alterou o padrão de difração das dextrinas, mas também diminuiu a intensidade dos picos, principalmente nas dextrinas catalisadas.

Como resultado da diminuição na intensidade dos picos de difração, a cristalinidade relativa (CR) das dextrinas esterificadas foi reduzida gradativamente com o aumento da

concentração de ácido málico e com a presença de catalisador, em ambas as fontes de amido estudadas, como pode ser observado na Tabela 7. No entanto, as dextrinas controle não diferiram significativamente dos seus respectivos amidos nativos.

Tabela 7. Cristalinidade relativa (CR) das dextrinas de mandioca e milho e de seus respectivos amidos nativos.

Ensaio	Cristalinidade Relativa (%)	
	Amostras de amido de mandioca	Amostras de amido de milho
Nativo	36,61 ^a ± 0,27	34,17 ^a ± 0,35
2,5%	33,65 ^b ± 0,11	31,76 ^b ± 0,09
5,0%	32,46 ^c ± 0,26	29,73 ^c ± 0,17
7,5%	31,94 ^c ± 0,18	27,95 ^d ± 0,75
2,5% + CAT	25,21 ^d ± 0,09	22,31 ^e ± 0,30
5,0% + CAT	23,02 ^e ± 0,10	20,72 ^f ± 0,15
7,5% + CAT	21,77 ^f ± 0,29	19,49 ^f ± 0,29
Controle	37,27 ^a ± 0,08	33,58 ^a ± 0,24

Valores apresentam a média ± desvio padrão; médias seguidas por letras iguais na mesma coluna não diferem significativamente entre si ao nível de 5% (*Tukey*). Controle: dextrina não esterificada. CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).

Mei et al. (2015) verificaram que a esterificação do amido de mandioca com ácido cítrico não alterou drasticamente o padrão cristalino, entretanto, houve redução da CR com o aumento do GS, que é dependente da concentração de ácido utilizado na reação. Resultados semelhantes foram reportados por Han et al. (2013) ao estudarem a esterificação do amido de milho por acetilação.

Diferenças de cristalinidade entre as amostras refletem variações no tamanho dos cristais e na orientação das duplas hélices, bem como no comprimento médio das cadeias de amilopectina e na porcentagem molar da fração de cadeias curtas (TESTER; MORRISON 1990; GUNARATNE; HOOVER 2002; HOOVER; RATNAYAKE 2002), sendo que a amilopectina dos amidos com padrão A apresentam maiores proporções de cadeias curtas quando comparadas àquelas dos amidos com padrão cristalino tipo B (JANE et al., 1999; CAVALLINI; FRANCO, 2010; HIZUKURI et al., 1997; SHI et al., 1998).

De acordo com Buléon et al. (1998), a região cristalina é formada por arranjos ordenados de duplas hélices das cadeias laterais da amilopectina, ao passo que a região amorfa é constituída pela amilose e pelos pontos de ramificação da amilopectina. Assim, com a dextrinização, há redução do conteúdo de amilose e, provavelmente, hidrólise dos pontos de ramificação que constituem as regiões amorfas. Ao mesmo tempo, a esterificação com ácido málico ocasiona, possivelmente, um rearranjo molecular na estrutura da dextrina com

enfraquecimento das regiões internas do grânulo, que conduz a uma diminuição da cristalinidade. Assim, além de hidrolisar as regiões amorfas, a termoconversão do amido na presença de ácido málico desestrutura a região cristalina afetando as cadeias da amilopectina responsáveis pelo empacotamento das duplas hélices. Esta hipótese explica, possivelmente, a CR das dextrinas esterificadas em relação às dextrinas controle, de amido de mandioca e de milho.

Segundo Bai et al. (2014), a estrutura lamelar semicristalina ainda permanece nas fases iniciais da termoconversão. Entretanto, as duplas hélices tendem a se organizarem em uma ordem periódica não tão perfeita quanto no amido nativo. Enquanto um arranjo cristalino ainda possa existir, devido à hidrólise preferencial das regiões amorfas, uma estrutura periódica de lamelas amorfas e cristalinas já não pode ser formada, porém os fragmentos menores continuam a se organizar na orientação radial.

5.1.10 Índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA)

Na Tabela 8 são apresentados os resultados para os índices de absorção (IAA) e solubilidade (ISA) em água das dextrinas e de seus respectivos amidos nativos, a temperatura ambiente.

Tabela 8. Índices de absorção (IAA) e solubilidade (ISA) em água das dextrinas e dos seus respectivos amidos nativos.

Ensaio	Amostras de amido de mandioca		Amostras de amido de milho	
	IAA (g.g ⁻¹)	ISA (%)	IAA (g.g ⁻¹)	ISA (%)
Nativo	1,63 ^g ± 0,03	0,21 ^f ± 0,01	1,93 ^h ± 0,01	0,17 ^h ± 0,01
2,5 %	8,63 ^e ± 0,19	92,41 ^d ± 0,07	9,84 ^f ± 0,15	84,48 ^f ± 0,28
5,0 %	11,08 ^c ± 0,01	93,94 ^{cd} ± 0,04	15,60 ^a ± 0,11	90,50 ^d ± 0,21
7,5 %	10,24 ^d ± 0,10	88,56 ^e ± 0,19	13,52 ^c ± 0,13	80,45 ^g ± 0,26
2,5% + CAT	10,76 ^c ± 0,19	94,62 ^{bc} ± 0,28	10,51 ^e ± 0,08	93,28 ^c ± 0,24
5,0% + CAT	12,82 ^a ± 0,17	95,88 ^{ab} ± 0,04	14,24 ^b ± 0,10	94,70 ^b ± 0,26
7,5% + CAT	11,70 ^b ± 0,18	94,29 ^c ± 0,20	12,14 ^d ± 0,18	85,77 ^e ± 0,30
Controle	6,20 ^f ± 0,04	96,22 ^a ± 1,14	6,52 ^g ± 0,18	95,91 ^a ± 0,08

*valores apresentam a média ± desvio padrão; médias seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem significativamente entre si ao nível de 5% (*Tukey*). Controle: dextrina não esterificada. CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).

Foi observado que a termoconversão do amido na presença de ácido málico aumenta, significativamente, os valores de IAA e ISA. Tal aumento pode ser atribuído a fragmentação do grânulo e despolimerização da estrutura amilácea, bem como ao aumento

da característica hidrofílica que ocorre após a dextrinização/esterificação com ácido málico. Geralmente, hidrolisados de amido de cadeia curta e menor peso molecular, como as dextrinas, apresentam maior solubilidade (SARIFUDIN; ASSIRY, 2014; HARPER 1992; GOMEZ; AGUILERA 1983). Kasica et al. (2001), por exemplo, obtiveram dextrinas altamente solúveis (100%) utilizando processo de termoconversão. Além disso, García-Tejeda et al. (2014) e Murúa-Pagola et al. (2009) também verificaram um aumento nos IAA e ISA após esterificação de amidos de milho com anidrido acético e anidrido octenilsuccínico, respectivamente. Dentre as dextrinas esterificadas, pode-se observar que os valores máximos de IAA foram obtidos com concentrações intermediárias de ácido málico (5,0 %) e que, subsequentemente, o IAA diminuiu com o aumento da concentração para 7,5 %. Um comportamento semelhante foi observado nos resultados do ISA.

As propriedades de solubilidade e de absorção são explicadas pelas interações que ocorrem entre o amido e a água (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2009; LUSTOSA; LEONEL; MISCHAN, 2009). Segundo Cai; Wei (2013) e Zavareze et al. (2009), a estrutura granular determina, predominantemente, o comportamento do amido e, inclusive, controla a quantidade de água que é absorvida pelo grânulo. Assim, acredita-se que após a dextrinização há fragmentação do grânulo e perda da estrutura morfológica original que aumenta o número de hidroxilas disponíveis. Esse fenômeno facilita a hidratação dos grânulos e, conseqüentemente, aumenta o IAA por maior afinidade hidrofílica. Por outro lado, o aumento da concentração do ácido málico pode ter conduzido ao intercruzamento das macromoléculas do amido nos ensaios com maior GS, limitando a difusão das moléculas de água que levou a um decréscimo nos valores de IAA e ISA. Em estudo sobre os efeitos de ácidos orgânicos nas propriedades funcionais de amido de trigo nativo e intercruzados, Majzoobi et al. (2014) verificaram que os amidos intercruzados apresentaram menor interação com a água.

5.1.11 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura tem sido empregada para investigar as transições de fase que ocorrem durante o aquecimento de amidos em soluções aquosas (IONASHIRO, 2005; ZHONG; SUN, 2005; GOLACHOWSKI et al., 2015; PEPE et al., 2015). O amido nativo é insolúvel em água a temperatura ambiente, porém quando aquecido em quantidade suficiente de água sua organização semicristalina é gradualmente

desestruturada, resultando em uma dispersão amorfa, de menor organização. Essa transição de ordem-desordem, denominada gelatinização, é frequentemente observada como um fenômeno endotérmico em curvas de DSC. Tal endoterma de gelatinização é utilizada para determinação dos parâmetros térmicos que envolvem essa transição de fase (DONOVAN, 1979; BILIADERIS et al., 1986; JENKINS; DONALD 1998; RATNAYAKE, JACKSON, 2009; LEONEL et al., 2015).

Na Tabela 9 são apresentados os parâmetros térmicos de gelatinização dos amidos nativos de mandioca e de milho que foram determinados com base nos perfis endotérmicos representados na Figura 10.

Tabela 9. Parâmetros térmicos de gelatinização dos amidos nativos de mandioca e de milho.

	T_0 (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	ΔT (°C)	ΔH_{gel}
Amido de mandioca	$61,51^b \pm 0,07$	$66,59^b \pm 0,10$	$76,90^b \pm 0,05$	$15,39^a \pm 0,40$	$13,25^a \pm 0,03$
Amido de milho	$68,51^a \pm 0,09$	$72,58^a \pm 0,08$	$77,40^a \pm 0,10$	$8,89^b \pm 0,20$	$12,46^b \pm 0,10$

Valores apresentam a média \pm desvio padrão; médias seguidas por letras iguais na mesma coluna não diferem significativamente entre si ao nível de 5% (*Tukey*). T_0 = temperatura inicial de gelatinização; T_p = temperatura de pico; T_f =temperatura final de gelatinização; ΔH_{gel} é referente à entalpia de gelatinização.

Os parâmetros térmicos encontrados para os amidos nativos estão semelhantes aos resultados reportados na literatura (JANE et al., 1999; LAWAL, 2004; JYOTHY et al., 2007; BENINCA et al., 2013; GARCIA et al., 2015). Porém, deve-se considerar que a transição de fase referente à gelatinização dos grânulos de amido pode ocorrer em uma faixa de temperatura, uma vez que esta é dependente da microestrutura, do grau de cristalinidade e da composição do grânulo (SINGH et al., 2003; SANDHU et al., 2008).

A Figura 10 também representa o perfil térmico das dextrinas e foi verificado que estes materiais não apresentaram endoterma característica de gelatinização dentro da faixa de temperatura avaliada. Dessa maneira, não foi possível determinar os parâmetros de gelatinização das mesmas. Segundo Zuo et al. (2013), diferenças estruturais estão associadas com propriedades termodinâmicas diversificadas. Assim, pode-se considerar que, em alguns casos, a modificação altera a estrutura do amido e afeta as suas propriedades térmicas, dificultando a determinação das temperaturas de gelatinização. Laurentin et al. (2003), por exemplo, verificaram que dextrinas não apresentam fenômeno endotérmico de gelatinização devido à despolimerização do amido que, segundo os autores, elimina os cristais responsáveis pela transição de fase. Bai et al. (2014) também não encontraram endoterma de gelatinização ao analisarem dextrinas com elevado grau de solubilidade. Segundo os autores, a

dextrinização afeta as regiões cristalinas do grânulo de amido, assim como foi observado no presente estudo em análise de DR-X.

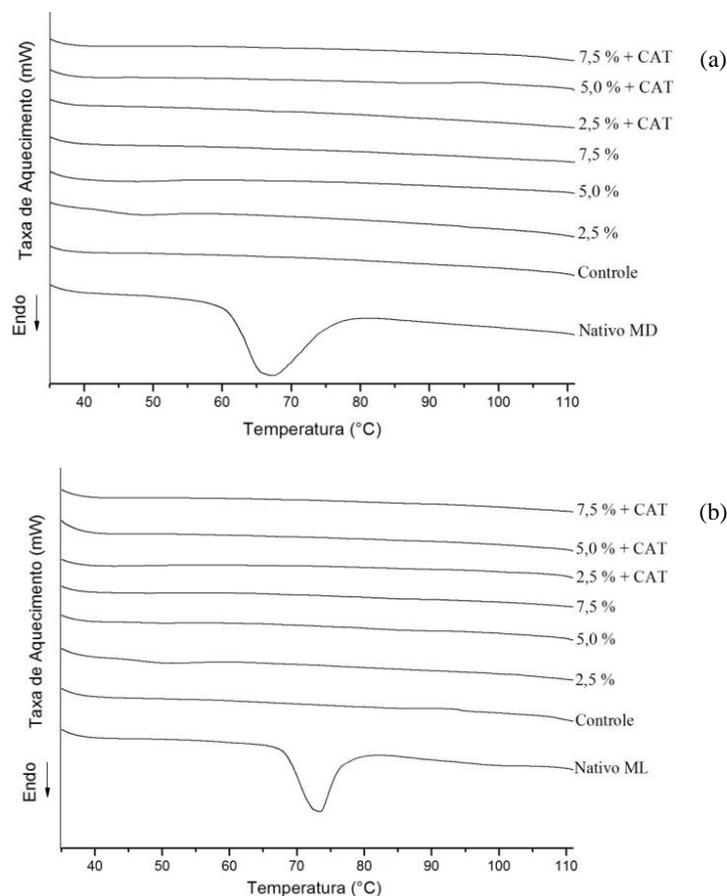


Figura 10. Perfil térmico do amido nativo de mandioca (MD) (a) e do amido nativo de milho (ML) (b) e suas respectivas dextrinas. Controle: dextrina não esterificada. CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).

Além da dextrinização, a esterificação do amido também pode contribuir para modificações no perfil térmico. Segundo Singh; Kaur; McCarthy (2007) a reação de substituição produz uma perturbação na estrutura original do amido afetando sua cristalinidade e, conseqüentemente, a gelatinização é alterada. De acordo com Liu et al. (2012), a diferença está na estrutura granular, que no amido nativo é mais rígida e com a presença de amilopectina intacta que desempenha papel fundamental na cristalinidade e na gelatinização do grânulo.

Mei et al. (2015) observaram uma diminuição nos parâmetros térmicos após a esterificação do amido de mandioca com ácido cítrico. Os autores relataram que a endoterma de gelatinização diminuiu gradualmente, ou mesmo desapareceu, com o aumento do GS, indicando que a reação de substituição afeta a cristalinidade do amido. Xie; Liu (2004)

também utilizaram ácido cítrico para esterificar amidos de milho e não verificaram transição de fase referente a gelatinização do grânulo.

Portanto, acredita-se que a termoconversão do amido na presença de ácido málico possa ter ocasionado extensa degradação molecular, afetando, inclusive, as regiões cristalinas do grânulo de amido, alterando o perfil térmico das dextrinas em relação aos seus respectivos amidos nativos. A introdução de grupos malato na estrutura do amido altera seu comportamento de gelatinização de maneira que o grupo substituinte interfere nas interações intermoleculares quando o amido interage com a água. A elevada solubilidade das dextrinas leva a crer que os grânulos de amido se dissociam em água a temperatura ambiente e as macromoléculas poliméricas se desestabilizam mais facilmente, com grande perda de cristalinidade em água. Essa hipótese explica, possivelmente, a ausência de transição de fase referente à gelatinização dos grânulos quando uma dispersão da dextrina (em excesso de água) é analisada em DSC.

5.1.12 Claridade (%T) e Turbidez de Pasta

A claridade de pasta é um importante atributo de qualidade para caracterização de amidos e foi determinada pelo percentual de transmitância (%T) de uma dispersão de amido, sendo que quanto maior o %T, maior a claridade (ou transparência). Por outro lado, a turbidez de pasta foi determinada utilizando um turbidímetro nefelométrico, que se baseia no espalhamento da luz em um ângulo de 90° a partir de um feixe que incide em uma cubeta contendo partículas em suspensão. Dessa forma, a turbidez está relacionada com o índice de refração da luz que é dispersa pelas partículas suspensas no gel de amido, podendo ser relacionada à retrogradação.

Na Tabela 10 são apresentados os resultados obtidos na determinação da claridade (%T) e turbidez das pastas das dextrinas e de seus amidos nativos. Foi observado que a termoconversão na presença de ácido málico aumentou a claridade e diminuiu a turbidez de pasta dos amidos de mandioca e milho, sendo que os valores variaram, consideravelmente, com a fonte botânica de origem.

Tabela 10. Claridade e Turbidez de pasta dos amidos nativos e suas respectivas dextrinas.

Ensaio	Claridade de pasta (%T)*		Turbidez de pasta (NTU)			
	Mandioca	Milho	Mandioca		Milho	
			T0**	T10***	T0**	T10***
Nativo	50,30 ^g ±0,30	18,10 ^f ±0,60	162,00 ^a ± 5,60	267,30 ^a ± 1,50	259,70 ^a ±2,10	430,70 ^a ±3,20
2,5%	99,40 ^a ±0,20	77,80 ^a ±0,80	12,90 ^{df} ± 0,20	24,50 ^e ± 0,30	39,70 ^c ±0,50	90,20 ^f ±0,30
5,0%	96,50 ^c ±0,50	67,50 ^c ±0,90	17,80 ^d ± 0,10	30,10 ^d ± 0,20	40,60 ^c ±0,30	90,70 ^f ±0,20
7,5%	83,60 ^e ±0,20	47,70 ^e ±0,30	39,10 ^b ± 0,40	67,10 ^b ± 0,40	41,60 ^c ±0,30	133,30 ^b ±1,50
2,5% + CAT	98,30 ^b ±0,20	77,20 ^a ±0,30	10,80 ^f ± 0,50	17,80 ^f ± 0,20	29,90 ^e ±0,40	113,30 ^d ±1,20
5,0% + CAT	93,70 ^d ±0,20	69,20 ^c ±0,30	13,30 ^{df} ± 0,50	18,40 ^f ± 0,20	39,30 ^c ±0,40	120,30 ^c ±1,20
7,5% + CAT	81,10 ^f ±0,10	59,10 ^d ±0,50	23,60 ^c ± 0,50	42,70 ^c ± 0,20	44,30 ^b ±0,60	122,70 ^c ±0,60
Controle	81,20 ^f ±0,10	73,70 ^b ±1,90	13,50 ^{df} ± 0,20	16,60 ^f ± 0,30	36,50 ^d ±0,30	102,70 ^e ±4,10

Valores apresentam a média ± desvio padrão; médias seguidas por letras iguais na mesma coluna não diferem significativamente entre si ao nível de 5% (*Tukey*); * medidas realizadas no dia do preparo da dispersão; NTU (*Nephelometric Turbidity Unit*); **T0: medida realizada no dia do preparo da dispersão; ***T10: medida realizada após 10 dias de armazenamento a 4 ± 1 °C. Controle: dextrina não esterificada. CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).

Os valores de claridade encontrados para os amidos nativos de mandioca e milho foram de 50,30 e 18,10 %T, respectivamente. Craig et al. (1989) estudaram a claridade de pasta de amidos provenientes de diferentes fontes botânicas e encontraram, 73 e 41 %T para os amidos nativos de mandioca e de milho, respectivamente, enquanto que Achille et al. (2007) obtiveram 47 e 35 %T. Segundo Craig et al. (1989), tais diferenças na claridade de pasta podem estar associadas a variações nos conteúdos de amilose e de lipídios, sendo que, segundo Lim; Kasemsuwan; Jane (1994), os amidos de cereais normais contém maiores teores de ácidos graxos livres e fosfolipídios do que os amidos de raízes e tubérculos.

Todas as dextrinas de amido de mandioca tratadas com ácido málico apresentaram diferença significativa entre si e apenas o ensaio com 7,5% + CAT não diferiu do controle. Neste caso, o aumento na claridade foi mais evidente nas amostras sem catalisador. Por outro lado, dentre as dextrinas de milho, os tratamentos sem catalisador ácido não apresentaram diferenças significativas em relação aos seus respectivos pares catalisados, com exceção dos ensaios com maior concentração de ácido málico. Estes resultados foram contrários aos obtidos por Song et al., (2010) em estudo sobre o amido de milho ceroso modificado com anidrido octenilsuccínico, ácido clorídrico e uma combinação desses dois reagentes. Estes autores também obtiveram um aumento expressivo na claridade das pastas após a modificação, entretanto, os amidos submetidos à hidrólise ácida e succinilação, combinados, obtiveram valores mais pronunciados do que os amidos tratados apenas com anidrido.

A elevada claridade de pasta apresentada pelas dextrinas pode estar associada ao baixo teor de amilose que, segundo Swinkels (1985) afeta a transmitância das pastas, uma vez que

materiais com baixo teor de amilose apresentam menor tendência a retrogradar e, conseqüentemente, tendem a apresentar maior claridade. Além da hidrólise das macromoléculas, que facilita a dispersão das dextrinas, a presença de ácido málico também pode favorecer um aumento na claridade dos géis, devido à introdução de grupos carboxílicos nas macromoléculas do amido durante a esterificação via substituição química, indicando que os grupos laterais do tipo éster introduzidos impediram, provavelmente, a reassociação das macromoléculas após gelatinização do amido, facilitando a transmissão da luz a 650 nm (Figura 11). No entanto, foi observado que o %T diminuiu, significativamente, com o aumento da concentração de ácido málico. Esse comportamento pode estar relacionado com a presença de partículas de dextrinas que permaneceram na forma granular devido a um intercrossamento do ácido málico com o amido nos ensaios com maior GS. As ligações cruzadas seriam responsáveis por reforçar a estrutura macromolecular afetada na dextrinização e, conseqüentemente, podem afetar a transmissão da luz. De acordo com Craig et al. (1989), uma redução no percentual de transmissão da luz das pastas de amido pode estar relacionada a grânulos remanescentes inchados.

O presente trabalho também avaliou a estabilidade da claridade das pastas durante o armazenamento a temperaturas de 4 ± 1 °C. Foram realizadas medidas no dia do preparo do gel (Tabela 10) e após 3, 6 e 9 dias de armazenamento (Tabelas em anexo). A Figura 11 representa o comportamento das pastas durante o período de armazenamento. Os géis dos amidos nativos tornaram-se cada vez mais opacos, indicando baixa estabilidade quanto à claridade e elevada tendência a retrogradação. Segundo Ciacco et al. (1982) e Craig et al. (1989), a claridade de pasta diminui com a tendência do amiláceo à retrogradar. Por outro lado, as dextrinas apresentaram maior estabilidade frente a este parâmetro evidenciando menores intensidades de reassociação das macromoléculas, que pode estar associada à diminuição nos teores de amilose e aos grupos malato introduzidos (carregados negativamente), que atuam de maneira a impedir a reassociação dos fragmentos após a gelatinização.

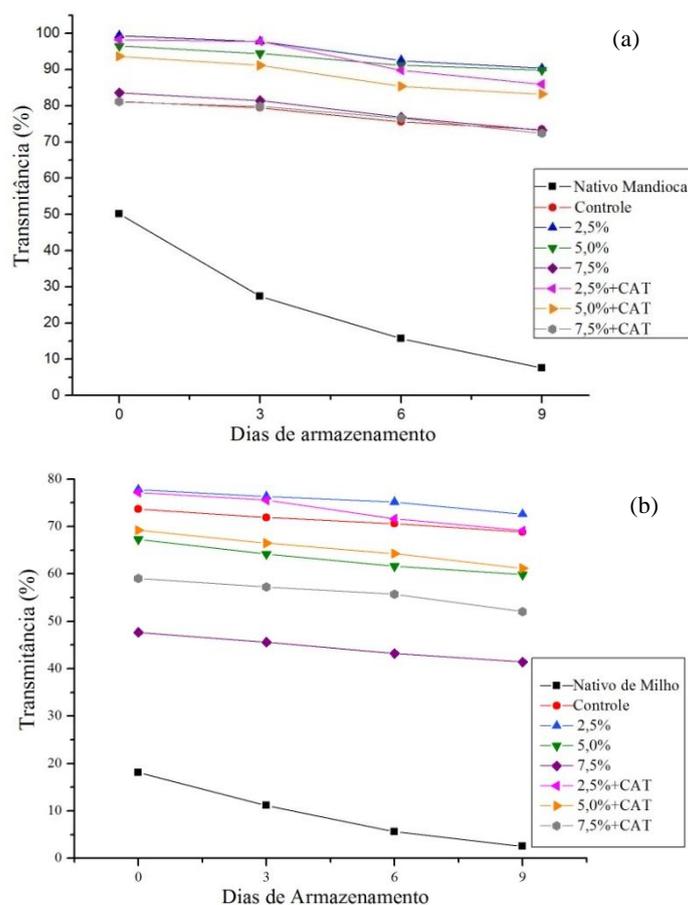


Figura 11. Claridade de pasta do amido nativo de mandioca (a) e do amido de milho (b) e suas respectivas dextrinas durante o armazenamento (4 ± 1 °C). Controle: dextrina não esterificada. CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).

Em relação aos resultados da análise de turbidez (Tabela 10), foi observado que a modificação tornou as pastas das dextrinas menos turvas em relação aos amidos nativos. Essa diferença também pode ser atribuída à fragmentação da amilose durante a dextrinização na presença de ácido málico, que conduz a uma menor tendência a retrogradação. Porém, a turbidez aumentou com o aumento da concentração de ácido málico, concordando com os resultados da análise de claridade. Este comportamento também pode estar relacionado com a presença de fragmentos que permaneceram inchados, provavelmente, ocasionados por um intercruzamento do amido com o ácido málico durante o tratamento térmico. Os resultados obtidos após 10 dias de armazenamento podem ser associados a um aumento de fragmentos agregados devido ao fenômeno da retrogradação.

Apesar de pouco utilizada na caracterização de amidos, a turbidez de pasta consiste em uma análise rápida e de fácil execução que, aliada a análise de claridade, pode ser útil

para obter informações sobre as diferenças no volume de partículas em suspensão após a gelatinização dos grânulos nos amidos modificados.

5.1.13 Propriedades de pasta (RVA)

As propriedades de pasta são de grande importância na caracterização funcional de amidos nativos e seus derivados. Tais propriedades determinam, muitas vezes, as aplicações dos amidos como ingredientes alimentícios. Neste sentido, foi realizada a avaliação das propriedades de pasta dos amidos nativos e das suas respectivas dextrinas, porém devido as diferenças de comportamento entre os materiais, foi necessária a avaliação em diferentes concentrações e programações de temperatura.

As propriedades de pasta dos amidos nativos de mandioca e de milho são apresentadas na Tabela 11 e os perfis viscoamilográficos destes amidos são representados pela Figura 12.

Tabela 11. Propriedades de pasta dos amidos nativos de mandioca e milho.

Amostras	Temperatura de Pasta (°C)	Viscosidades (cP)			
		Pico (PV)	Quebra (QV)	Tendência à retrogradação (TR)	Final (VF)
Nativo de mandioca	66,80 ^b ±0,05	3021,33 ^a ±5,01	1845,33 ^a ±3,09	740,00 ^a ±3,43	1903,00 ^a ±3,89
Nativo de milho	84,20 ^a ±0,89	1564,67 ^b ±4,85	384,67 ^b ±2,03	571,67 ^b ±3,04	1752,33 ^b ±3,38

*valores apresentam a média ± desvio padrão; médias seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem significativamente entre si ao nível de 5% (*Tukey*). PV – Pico de viscosidade; QV – Quebra de viscosidade ou *breakdown*; TR – Tendência a retrogradação ou *setback*; VF – Viscosidade final.

Os perfis viscoamilográficos das suspensões dos amidos nativos (Figura 12) apresentaram-se distintos, sendo característicos para cada fonte botânica estudada. O amido nativo de mandioca apresentou alta viscosidade de pico e quebra mais acentuada quando comparado ao amido nativo de milho, indicando alta fragilidade frente à agitação constante e ao aquecimento. Segundo Jane et al. (1999), amidos de raízes e tubérculos podem apresentar maiores picos de viscosidade, baixa resistência ao cisalhamento e menores viscosidades de *setback* (TR) em comparação com amidos normais de cereais. Esse parâmetro pode ser relacionado à reassociação das moléculas de amilose durante o resfriamento da pasta de amido (KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000), uma vez que esta apresenta menor percentual de ligações α -1,6 quando comparada a amilopectina (KLEIN et al., 2013). Porém, no presente estudo, o amido nativo de mandioca apresentou maior valor de *setback*, mesmo apresentando menor teor de amilose quando comparado ao amido nativo de milho.

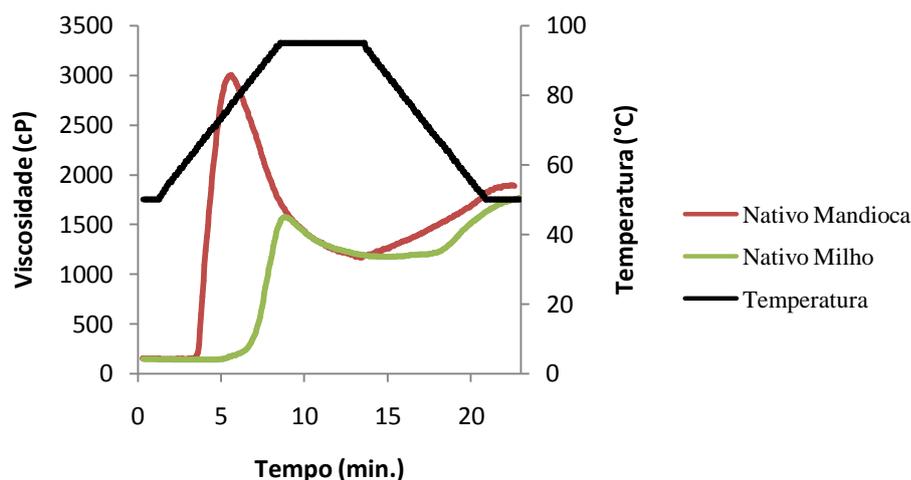


Figura 12. Perfil viscoamilográfico dos amidos nativos de mandioca e de milho.

O amido nativo de mandioca empastou a uma temperatura de 66,80 °C, ao passo que o amido nativo de milho empastou a 84,20 °C. A temperatura de pasta determina o início do inchamento dos grânulos. Quando a viscosidade aumenta, o aparelho detecta a primeira resistência à agitação, de maneira que a facilidade de cozimento do amido é maior quanto menor for a sua temperatura de pasta. Assim, temperaturas de pasta muito elevadas refletem maior resistência à gelatinização do grânulo, devido a uma maior estabilidade estrutural (TESTER; MORRISON, 1990). De acordo com Jane et al. (1999) e Lim; Kasemsuwan; Jane (1994), a presença de complexos amilose-lipídios em amidos normais de milho pode causar elevação da temperatura de pasta e da resistência das pastas à agitação sob temperaturas elevadas.

Os efeitos das características estruturais de caráter macromolecular nas propriedades de pasta dos amidos são bastante complexos e dependem de vários parâmetros físico-químicos, que incluem a razão de amilose/amilopectina, a distribuição do comprimento das cadeias ramificadas da amilopectina, o tamanho médio e distribuição dos grânulos, além do teor e presença de lipídios e fosfolipídios (JANE et al., 1999; SINGH et al., 2003; SRICHUWANG; JANE, 2007; YOO et al., 2009). Segundo Ai; Jane (2015), a amilopectina é o componente primário responsável pelo inchamento e desenvolvimento de viscosidade durante a cocção de uma dispersão de amido, ao passo que a amilose, em particular com a presença de lipídios, tende a se entrelaçar com a amilopectina e restringir o inchaço do grânulo.

A termoconversão do amido na presença de ácido málico alterou os perfis de viscosidade das dextrinas, em virtude que as propriedades de pasta são afetadas pela estrutura

molecular (SRICHUWONG; JANE, 2007; AI; JANE, 2015). Assim, as alterações das propriedades físico-químicas refletem também nas propriedades de pasta, já que as dextrinas esterificadas apresentaram diferenças significativas com relação às dextrinas controle. A Tabela 12 apresenta os parâmetros de propriedade de pasta avaliados para as dextrinas de amido de mandioca e milho, enquanto que a Figura 13 representa os perfis viscoamilográficos.

Tabela 12. Propriedade de pasta das dextrinas de amido de mandioca e de milho.

	Viscosidade (cP)				
	Inicial (VI) a 25 °C	Pico (VP)	Quebra (QV)	Final (VF)	Tendência à Retrogradação (TR)
Mandioca					
Controle	52,00 ^a ±1,41	50,00 ^a ±0,82	41,00 ^a ±1,41	24,00 ^a ±1,54	15,00 ^b ±0,71
2,5%	38,00 ^c ±0,82	41,00 ^b ±0,51	41,00 ^a ±0,25	20,00 ^b ±0,41	20,00 ^a ±0,54
5,0%	25,00 ^f ±0,71	19,00 ^e ±0,27	19,00 ^d ±0,10	00,00 ^e ±0,00	00,00 ^e ±0,00
7,5%	32,00 ^d ±1,78	17,00 ^e ±0,02	17,00 ^d ±0,01	00,00 ^e ±0,00	00,00 ^e ±0,00
2,5%+CAT	20,00 ^g ±1,54	1,00 ^f ±0,17	1,00 ^e ±0,71	00,00 ^e ±0,00	00,00 ^e ±0,00
5,0%+CAT	29,00 ^e ±0,71	27,00 ^d ±0,81	27,00 ^c ±0,83	7,00 ^d ±0,12	7,00 ^d ±0,11
7,5%+CAT	46,00 ^b ±2,12	36,00 ^c ±0,78	36,00 ^b ±1,54	11,00 ^c ±0,23	11,00 ^c ±0,23
Milho					
Controle	213,0 ^a ±2,12	213,00 ^a ±2,36	56,00 ^d ±1,12	175,50 ^a ±0,71	18,00 ^c ±0,83
2,50%	51,00 ^e ±0,71	79,00 ^b ±2,25	79,00 ^a ±1,83	14,00 ^e ±0,83	14,00 ^d ±0,51
5,00%	71,00 ^c ±1,12	64,00 ^c ±0,81	64,00 ^b ±1,66	15,00 ^e ±0,12	15,00 ^d ±0,53
7,50%	66,00 ^d ±1,24	61,00 ^d ±0,56	61,00 ^c ±1,41	35,00 ^c ±0,12	35,00 ^a ±0,71
2,5%+CAT	35,00 ^f ±0,71	13,00 ^f ±0,25	13,00 ^f ±0,34	00,00 ^f ±0,00	00,00 ^e ±0,00
5,0%+CAT	50,00 ^e ±1,41	46,00 ^e ±1,25	41,00 ^e ±0,71	30,00 ^d ±0,12	25,00 ^b ±0,83
7,5%+CAT	81,00 ^b ±1,41	77,00 ^b ±0,83	62,00 ^b ±1,54	52,00 ^b ±1,41	37,00 ^a ±2,12

*valores apresentam a média ± desvio padrão; médias seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem significativamente entre si ao nível de 5% (Tukey) VI - Viscosidade inicial (25 °C); PV - Pico de viscosidade; QV - Quebra de viscosidade ou *breakdown*; VF - Viscosidade final; TR - Tendência a retrogradação ou *setback*. Controle: dextrina não esterificada. CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).

Dentre os parâmetros avaliados, a viscosidade inicial (VI) refere-se à viscosidade máxima da suspensão antes do início do aquecimento e está intimamente relacionada com capacidade dos grânulos em absorver água a temperatura ambiente e formar pasta ou líquido viscoso (SOUZA et al., 2011). Neste caso, a esterificação com ácido málico diminuiu a VI, uma vez que as dextrinas controle apresentaram os maiores valores para este parâmetro.

Em contrapartida, a viscosidade de pico (VP) refere-se à viscosidade máxima obtida após o aquecimento da suspensão de dextrina. A presença de um pico de viscosidade pode ser atribuída a uma parte mais resistente dos grânulos que conservam sua estrutura. Entretanto, dependendo das condições de modificação, a estrutura cristalina pode ser destruída,

resultando na redução da VP (GUHA et al.,1998; SOUZA et al., 2011) (Figura 13). A esterificação com ácido málico reduz a VP das dextrinas, porém sob efeito de catálise ácida há possibilidade de ocorrência de inter cruzamento, reforçando a estrutura interna dos fragmentos dextrinizados e conduzindo ao aumento da VP nas dextrinas com maior GS (Tabela 12).

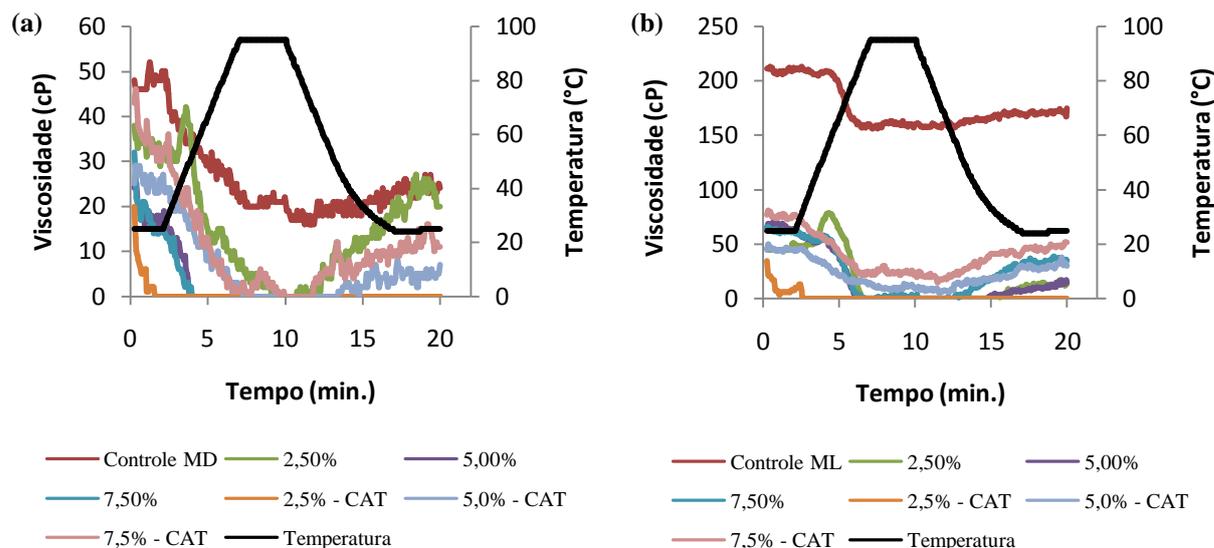


Figura 13. Perfil viscoamiliográfico das dextrinas provenientes do amido de mandioca (a) e das dextrinas provenientes do amido de milho (b). Controle: dextrina não esterificada. CAT: catalisador ácido (HCl; 0,05% m/m).

A quebra de viscosidade (QV) ou *breakdown* representa a diferença entre a VP e o menor valor de viscosidade durante o aquecimento. Através deste parâmetro é possível avaliar a estabilidade das pastas a altas temperaturas sob agitação constante. Após atingir a VP, os grânulos do amido se rompem e a viscosidade é reduzida durante o aquecimento. (THIRATHUMTHAVORN; CHAROENREIN, 2006). Sendo assim, como as dextrinas esterificadas não apresentaram viscosidade durante o aquecimento, os valores de QV foram semelhantes aos valores correspondentes a VP, com exceção dos ensaios com 5,0 % + CAT e 7,5 % + CAT para as dextrinas de milho, que apresentaram viscosidade durante o aquecimento.

A viscosidade final (VF) ocorre após a programação de aquecimento e resfriamento e envolve o elemento molecular presente no fenômeno da retrogradação, com o início de reassociação entre as cadeias. Os baixos valores de VF apresentados pelas dextrinas esterificadas evidenciam a estabilidade desses materiais frente ao resfriamento das pastas. A

redução no teor de amilose ocasionada pela dextrinização/esterificação pode ter contribuído para os baixos valores de VF das dextrinas esterificadas.

A tendência à retrogradação (TR) ou *setback* mede a diferença entre a VF e o menor valor de viscosidade durante o aquecimento. Este parâmetro está mais associado à tendência de reassociação da amilose (KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000) e também permite avaliar o comportamento da pasta após seu resfriamento. Valores baixos de TR indicam severidade dos tratamentos, com degradação dos polímeros e rompimento das estruturas moleculares (MENEGASSI et al., 2007). A TR foi reduzida pela esterificação com ácido málico, principalmente nas amostras provenientes do amido de mandioca, dentre as quais, as dextrinas sem catalisador ácido não apresentaram TR.

A esterificação com ácido málico perturba a estrutura granular do amido de maneira que os grupos malato introduzidos podem interferir na formação de rede entre as cadeias diminuindo a viscosidade de pasta das dextrinas mesmo em elevados teores de sólidos. Foi relatado anteriormente que a dextrinização reduz a viscosidade de pasta (LIM et al., 2002; LAURENTIN et al., 2003; XIE; LIU 2004), porém, no presente estudo, acredita-se que as alterações nas propriedades de pasta das dextrinas seja uma ação simultânea das reações de dextrinização e esterificação.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A modificação empregada alterou, significativamente, as propriedades físico-químicas e funcionais dos amidos estudados. Os resultados encontrados indicam que o ácido málico pode ser utilizado para esterificação de dextrinas provenientes dos amidos de mandioca e de milho, produzindo materiais com grande potencial de aplicação industrial em diversas matrizes alimentares.

Com base nas análises de caracterização realizadas, foi possível demonstrar que a termoconversão do amido na presença de ácido málico afetou as regiões cristalinas dos grânulos de amido contribuindo para alterações nos perfis térmicos de gelatinização das dextrinas. A modificação afetou a morfologia dos grânulos e, apesar de manter certo arranjo cristalino, as dextrinas se dissociaram totalmente e não apresentaram endoterma de gelatinização durante análise por DSC, com grande perda de cristalinidade em água.

A modificação empregada produz dextrinas estruturalmente diferenciadas, com característica aniônica, alta claridade de pasta e solubilidade a frio, além de baixa viscosidade em elevados teores de sólidos. Foi possível verificar também que a concentração de ácido málico influenciou no percentual de esterificação e, conseqüentemente, no grau de substituição, sendo que quanto maior a concentração de ácido málico maior é o percentual de grupos malato substituídos.

REFERÊNCIAS

- ACHILLE, T. F.; GEORGES, A. N. G.; ALPHONSE, K. Contribution to light transmittance modelling in starch media. **African Journal of Biotechnology**, v. 6, n. March, p. 569–575, 2007.
- AHMAD, F. B.; WILLIAMS, P. A.; DOUBLIER, J. L.; DURAND, S.; BULEON, A. Physico-chemical characterisation of sago starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 38, n. 4, p. 361–370, 1999.
- AI, Y.; JANE, J. Gelatinization and rheological properties of starch. **Starch/Stärke**, v. 67, n. 3-4, p. 213–224, 2015.
- ALVARADO, P. M. .; GROSMARE, L.; DUFOUR, D.; et al. Combined effect of fermentation , sun- drying and genotype on breadmaking ability of sour cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 1137–1146, 2013.
- ANDERSON, R.A., CONWAY, H.F., PEPLINSKI, A.J. Gelatinization of corn grits by roll cooking, extrusion cooking and steaming. **Starch/Stärke**, v. 22, 130–135, 1970.
- ASHWAR, B. A.; GANI, A.; SHAH, A.; WANI, I. A.; MASOODI, F. A. Preparation, health benefits and applications of resistant starch-a review. **Starch/Stärke**, v. 68, p. 287–301, 2015.
- ATICHOKUDOMCHAI, N.; SHOBSNGOB, S.; VARAVINIT, S. Morphological Properties of Acid- modified. **Starch/Stärke**, v. 52, p. 283–289, 2000.
- BAI, Y.; CAI, L.; DOUTCH, J.; GILBERT, E. P.; SHI, Y. Structural Changes from Native Waxy Maize Starch Granules to Cold- Water-Soluble Pyrodextrin during Thermal Treatment. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, p. 4186–4194, 2014.
- BAIK, M. Y.; CHO, A. R.; KIM, B. Y. Preparation method of cationic dextrin. US Pt 0343274, nov. 2014. 12p.
- BELLO-PÉREZ, L. A.; MONTEALVO, M. G. M.; ACEVEDO, E. A. Almidón: definición, estrutura y propiedades. In: LAJOLO, F. M.; MENEZES, E. W. **Carbohidratos em alimentos regionales iberoamericano**. São Paulo: Edusp, cap.1, p.17-46, 2006.
- BEMILLER, J.; WHISTLER, R. **Starch Chemistry and Technology**. 3. ed. Burlington: Academic Press, 2009.
- BENINCA, C.; COLMAN, T. A. D.; LACERDA, L. G.; et al. The thermal, rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures. **Thermochemica Acta**, v. 552, p. 65–69, 2013.
- BHANDARI, P. N.; SINGHAL, R. S. Effect of succinylation on the corn and amaranth starch pastes. **Carbohydrate Polymers**, v. 48, p. 233-238, 2002.
- BILIADERIS, C. G.; PAGE, C. M.; MAURICE, T. J.; JULIANO, B. O. Thermal characterization of rice starches: a polymeric approach to phase transitions of granular starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 34, n. 1, p. 6–14, 1986.
- BODÎRLĂU, R.; TEACĂ, C. A.; SPIRIDON, I. Green composites comprising thermoplastic corn starch and various cellulose-based fillers. **BioResources**, v. 9, n. 1, p. 39–53, 2014.
- BRIMHALL, B. Structure of Pyrodextrins. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, n. 1, p. 72– 75, 1994.

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

CAI, C.; WEI, C. In situ observation of crystallinity disruption patterns during starch gelatinization. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 1, p. 469–478, 2013.

CAMPANHA, R. B. **Características físico-químicas e estruturais de amidos nativos e suas dextrinas Naegeli**. 2010. 96p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de São Paulo – Unesp – São José do Rio Preto, SP, 2010.

CAMPECHANO-CARRERA, E.; CORONA-CRUZ, A.; CHEL-GUERRERO, L.; BETANCUR-ANCONA, D. Effect of pyrodextrinization on available starch content of Lima bean (*Phaseolus lunatus*) and Cowpea (*Vigna unguiculata*) starches. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 3, p. 472–479, 2007.

CAVALLINI, C. M.; FRANCO, C. M. L. Effect of acid-ethanol treatment followed by ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava starch. **Starch/Staerke**, v. 62, n. 5, p. 236–245, 2010.

CEPEA, Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada - ESALQ/USP. ALVES, L. R. A.; FELIPE, F. I.; VERONEZE G. P. **VBP de fécula atinge R\$ 1 bilhão**. Piracicaba, 2014.

CEREDA, M. P. Propriedades Gerais do Amido. In: **Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas**. 2002. São Paulo: Fundação Cargill, v. 1, p.203, 2002.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. **Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**, Fundação Cargill, São Paulo, 711p, 2003.

CHANG, Y. H.; LIN, J. H.; LII, C. YI. Effect of ethanol concentration on the physicochemical properties of waxy corn starch treated by hydrochloric acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, n. 1, p. 89–96, 2004.

CHI, H.; XU, K.; WU, X.; CHEN, Q.; XUE, D.; SONG, C.; ZHANG, W.; WANG, P. Effect of acetylation on the properties of corn starch. **Food Chemistry**, v. 106, n. 3, p. 923–928, 2008.

CHRASTIL, J. Improved colorimetric determination of amylose in starches or flours. **Carbohydrate Research**, v. 159, n. 1, p. 154–158, 1987.

CHRISTIANSON, D.D., NIELSON, H.C., KHOO, V., WOFF, M.J., WALL, J.S, Isolation and chemical composition of protein bodies and native proteins in corn endosperm. **Cereal Chemistry**, v.46, n.2 , p.372, 1969.

CIACCO, C. F.; CRUZ, R. **Fabricação do amido e sua utilização**. In: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e tecnologia do Estado de São Paulo, p.152, 1982.

COWIE, J. M. G. Studies on Amylose and Its Derivatives. Part IV. The Viscosity Behaviour of Amylose in Mixed Solvents. **Biopolymers**, v. 3, n. 1, p. 69–78, 1960.

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

CUNNINGHAM, R. L. Effect of processing conditions on intrinsic viscosity of extruded cornstarch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, n. 2, p. 181–186, 1996.

DASTIDAR T. G.; NETRAVALI, A. N. ‘Green’ crosslinking of native starches with malonic acid and their properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 4, p. 1620–1628, 2012.

DIOP, C. I. K.; LI, H. L.; XIE, B. J.; SHI, J. Effects of acetic acid/acetic anhydride ratios on the properties of corn starch acetates. **Food Chemistry**, v. 126, n. 4, p. 1662–1669, 2011.

DONOVAN, J. W. Phase transitions of the starch-water system. **Biopolymers**, v. 18, n. 2, p. 263–275, 1979.

ELLIS, R. P.; COCHRANE, M. P.; DALE, M. F. B.; DUFFS, C. M.; LYNN, A.; MORRISON, I. M.; PRENTICE, R. D. M.; SWANSTON, J. S.; TILLER, S. A. Starch Production and Industrial Use. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 77, p. 289–311, 1998.

EVANS, R.B., WURZBURG, O.B. Production and use of starch dextrin. In: Wistler, R.L., Paschall, E.F. (Eds.), **Starch: Chemistry and Technology**. Academic Press, London, p. 54–276, 1967.

FERRINI, L. M. K.; DEMIATE, I. M.; ROCHA, T. S.; FRANCO, C. M. L. Effect of Acid-Methanol Treatment on the Physicochemical and Structural Characteristics of Cassava and Maize Starches. **Starch /Stärke**, v. 60, p. 417–425, 2008.

FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; VILPOUX, O.F.; SARMENTO, S. B. S. **Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas: Propriedades Gerais do amido**. Campinas: Fundação Cargill,. v.1.224p, 2001.

FREDRICKSON, R. E. C. **Dextrinization process**. US Pt 2845368, july, 1958, 4p.

FRENCH, D. Organization of starch granules. In: WHISTLER, R. L.; BeMILLER, J. N.; PASCHAL, E. F. **Starch: chemistry and Technology**. London: Academic Press, p. 183-247, 1984.

GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, v. 32, n. 3-4, p. 177–191, 1997.

GARCIA, M. C.; FRANCO, C. M. L.; JÚNIOR, M. S. S.; CALIARI, M. Structural characteristics and gelatinization properties of sour cassava starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 919–926, 2015.

GARCÍA-TEJEDA, Y. V.; SALINAS-MORENO, Y.; MARTÍNEZ-BUSTOS, F. Acetylation of normal and waxy maize starches as encapsulating agents for maize anthocyanins microencapsulation. **Food and Bioproducts Processing**, n. October, p. 1–10, 2014.

GARG, S.; KUMAR, A. Characterization and evaluation of acylated starch with different acyl groups and degrees of substitution. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1623–1630, 2011.

GENG, F.; CHANG, P. R.; YU, J.; MA, X. The fabrication and the properties of pretreated corn starch laurate. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 2, p. 361–366, 2010.

GÉRARD, C.; BARRON, C.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V. Amylose determination in genetically modified starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 44, p. 19–27, 2001.

GOLACHOWSKI, A.; ZIĘBA, T.; KAPELKO-ŻEBERSKA, M.; et al. Current research addressing starch acetylation. **Food chemistry**, v. 176, p. 350–6, 2015.

GOMEZ, M.H., AGUILERA, J.M. Changes in the starch fraction during extrusion-cooking of corn. **Journal of Food Science**. 48, 378–381, 1983.

GONZÁLEZ, Z.; PÉREZ, E. Effect of acetylation on rheological properties of rice starch. **Starch/Starke**, v. 58, n. 3-4, p. 177–185, 2006.

GUHA, M.; ALI, S. Z.; BHATTACHARYA, S. Effect of barrel temperature and screw speed on rapid viscoanalyzer pasting behavior of rice extruded. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 33, p. 259-266, 1998.

GUNARATNE, A.; HOOVER, R. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, n. 4, p. 425–437, 2002.

HAN, F.; GAO, C.; LIU, M.; HUANG, F.; ZHANG, B. Synthesis, optimization and characterization of acetylated corn starch with the high degree of substitution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 59, p. 372–376, 2013.

HARPER, J. Extrusion processing of starch. In: Alexander, R.J., Zobel, H.F. (Eds.), **Developments in Carbohydrate Chemistry**. American Association of Cereal Chemists, USA, 1992.

HIZUKURI, S.; TAKEDA, Y.; ABE, J.; HANASHIRO, I.; MATSUNOBU, G.; KIYOTA, H. Analytical developments: Molecular and microstructural characterization. In: FRAZIER, P. J.; RICHMOND, P.; DONALD, A. M. **Starch: Structure and Functionality**. London: Royal Society of Chemistry, p. 121-128, 1997.

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

HOOVER, R.; HUGHES, T.; CHUNG, H. J.; LIU, Q. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. **Food Research International**, v. 43, n. 2, p. 399–413, 2010.

HOOVER, R.; RATNAYAKE, W. S. Starch characteristics of black bean, chick pea, lentil, navy bean and pinto bean cultivars grown in Canada. **Food Chemistry**, v. 78, n. 4, p. 489–498, 2002.

HU, X.; WEI, B.; ZHANG, B.; XU, X.; JIN, Z.; TIAN, Y. Synthesis and characterization of dextrin monosuccinate. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, n. 1, p. 111–115, 2013.

HUBER, K. C.; BEMILLER, J. N. Modified starch Chemistry and properties. In: Bertolini, A. C. **Starches: Characterization, Properties, and Applications**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, p. 145-183, 2010.

IONASHIRO, M. **Fundamentos de Termogravimetria e Análise térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**. 1. ed. São Paulo: Giz, 80p, 2005.

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

JANE, J.; CHEN, Y.Y.; LEE, L. F.; McPHERSON, A.E.; WONG, K.S.; RADOSAVLJEVIC, M.; KASEMSUWAN, T. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 76, p. 629-637, 1999.

JAYAKUMAR, R.; BALAJI, R.; NANJUNDAN, S. Studies on copolymers of 2-(N-phthalimido)ethyl methacrylate with methyl methacrylate. **European Polymer Journal**, v. 36, n. 8, p. 1659–1666, 2000.

JENKINS, P. J.; DONALD, A. M. Gelatinisation of starch: A combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study. **Carbohydrate Research**, v. 308, n. 1-2, p. 133–147, 1998.

JINGLIN, Y.; SHUJUN, W.; FENGMIN, J.; SUN, L.; YU, J. The structure of C-type Rhizoma Dioscorea starch granule revealed by acid hydrolysis method. **Food Chemistry**, v. 113, n. 2, p. 585–591, 2009.

JIPING, P.; SHUJUN, W.; JINGLIN, Y.; et al. Comparative studies on morphological and crystalline properties of B-type and C-type starches by acid hydrolysis. **Food Chemistry**, v. 105, n. 3, p. 989–995, 2007.

JYOTHI, A.; MOORTHY, S. N.; SREEKUMAR, J. N.; RAJASEKHARAN, K.N. Studies on the properties of citrate derivatives of cassava (*Manihot esculenta Crantz*) starch synthesized by microwave technique. **Journal of Science of Food and Agricultural**, v. 87, n. 1, p. 871-879, 2007.

JYOTHI, A.; SAJEEV, M. S.; SREEKUMAR, J. N. Hydrothermal Modifications of Tropical Tuber Starches 1. Effect of Heat-Moisture Treatment on the Physicochemical, Rheological and Gelatinization Characteristics. **Starch/ Stärke**, v. 62, p. 28–40, 2010.

KAINUMA, K., FRENCH, D., Naegeli amylopectin and its relationship to starch granule structure. I. Preparation and properties of amylopectins from various starch types. **Biopolymers**, v.10, p.1673–1678, 1971.

KARIM, A. A.; NADIHA, M. Z.; CHEN, F. K.; PHUAH, Y. P.; CHUI, Y. M.; FAZILAH, A. Pasting and retrogradation properties of alkali- treated sago (Metroxylon sago) starch. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 6, p. 1044–1053, 2008.

KARIM, A. A.; NORZIAH, M. H.; SEOW, C.C. Methods for the study of starch retrogradation. **Food Chemistry**, v.71, p. 9-36, 2000.

KASICA, J. J.; CHOE, V.; KOUBA, E.; E., S. **Highly soluble, hydratable, viscous, solution stable pyrodextrins, process of making and use thereof**. US Pt 691116, feb., 2001, 8p.

KAUR, B.; ARIFFIN, F.; BHAT, R.; KARIM, A. A. Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 2, p. 398–404, 2012.

KIM, H. N.; SANDHU, K. S.; LEE, J. H.; LIM, H. S.; LIM, S. T. Characterisation of 2-octen-1-ylsuccinylated waxy rice amylopectins prepared by dry-heating. **Food Chemistry**, v. 119, n. 3, p. 1189– 1194, 2010.

KIM, H. Y.; LEE, J. H.; KIM, J. Y.; LIM, W. J.; LIM, S. T. Characterization of nanoparticles prepared by acid hydrolysis of various starches. **Starch/Staerke**, v. 64, n. 5, p. 367–373, 2012.

KLAUSHOFER, H.; BERGHOFER, E.; STEYRER, W.: Stärkecitrate – produktion und anwendungstechnische eigenschaften. **Starch/Stärke** v.30, n.2, p.47–55, 1978.

KLEIN, B.; PINTO, V. Z.; VANIERA, N. L.; ZAVAREZE, A. R.; COLUSSIA, R.; EVANGELHO, J. A.; GUTKOSKI, L. C.; DIAS, A. R. G. Effect of single and dual heat-moisture treatments on properties of rice, cassava, and pinhão starches. **Carbohydrate Polymers**. v. 98,p. 1578-1584, 2013.

KOVATS, L. P. **Preparation of dextrans and starch esters**. US Pt 3732207, may, 1973. 2p.

KOWITTAYA, C.; LUMDUBWONG, N. Molecular weight, chain profile of rice amylopectin and starch pasting properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 108, p. 216–223, 2014.

KROH, L. W.; JALYSCHKO, W.; HASELER, J. Non-volatile reaction products by heat-induced degradation of R-glucans. I: Analysis of oligomeric maltodextrins and anhydrosugars. **Starch/Staerke**. v. 48, 426-433, 1996.

LAURENTIN, A.; CÁRDENAS, M.; RUALES, J.; PÉREZ, E.; TOVAR, J. Preparation of indigestible pyrodextrins from different starch sources. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 18, p. 5510–5515, 2003.

LAWAL, O. S. Succinyl and acetyl starch derivatives of a hybrid maize: Physicochemical characteristics and retrogradation properties monitored by differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Research**, v. 339, n. 16, p. 2673–2682, 2004.

LAWLESS, H.T.; HEYMANN, H. **Sensory evaluation of food**. New York: Chapman & Hall, 819 p, 1998.

LEACH, H. W. Intrinsic viscosity of starches. **Cereal Chemistry**, v. 40, n.6, p. 593-600, 1963.

LEI, D.; LIU, J.; YE, F.; CHEN, F.; ZHAO, G. Synthesis, characterization and aqueous self-assembly of octenylsuccinic corn dextrin ester with high molecular weight. **Food Hydrocolloids**, v. 41, p. 250–256, 2014.

LEONEL, M.; CARMO, E. L.; FERNANDES, A. M.; FRANCO, C. M.; SORATTO, R. P. Physico-chemical properties of starches isolated from potato cultivars grown in soils with different phosphorus availability. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, n. 2, p. 1-6, 2015.

LIM, S. T.; HAN, J. A.; LIM, H. S.; BEMILLER, J. N. Modification of starch by dry heating with ionic gums. **Cereal Chemistry**, v.79, p. 601–606, 2002.

LIM, S.T.; KASEMSUWAN, T.; JANE, J. L. Characterization of Phosphorus in Starch by ³¹P-Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. **Analytical Techniques and instrumentation**, v. 71, n. 5, p. 488– 493, 1994.

LIN, J. H.; LII, C. Y.; CHANG, Y. H. Change of granular and molecular structures of waxy maize and potato starches after treated in alcohols with or without hydrochloric acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, n. 4, p. 507–515, 2005.

LINKO, Y.Y.; VUORIEN, H.; OLKKU, J.; LINKO, P. The effect of HTST on retention of cereal alpha-amylase activity and enzymatic hydrolysis of barley starch. In: LINKO, P.; LARINKARI, J. (Eds.). **Food Processing Engineering**. London: Elsevier Applied Science, v.2, p.210-223, 1980.

LIU, C. F.; SUN, R. C.; QIN, M. H.; et al. Succinylation of sugarcane bagasse under ultrasound irradiation. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 5, p. 1465–1473, 2008.

LIU, J.; MING, J.; LI, W.; ZHAO, G. Synthesis, characterisation and in vitro digestibility of carboxymethyl potato starch rapidly prepared with microwave-assistance. **Food Chemistry**, v. 133, n. 4, p. 1196–1205, 2012.

LOWARY, T. L.; RICHARDS, G. N. Cycloheptaamylose as a model for starch in the pyrolysis of polysaccharides. **Carbohydrate Research**, v. 218, n. C, p. 157–166, 1991.

LU, Y.; DING, Y.; WU, Q. Simultaneous saccharification of cassava starch and fermentation of algae for biodiesel production. **Journal of Applied Phycology**, v. 23, p. 115–121, 2011.

LUSTOSA, B. H. B.; LEONEL, M.; MISCHAN, M. M. Influência De Parâmetros De Extrusão Na Absorção E Solubilidade Em Água De Farinhas Pré-Cozidas De Mandioca E Caseína. **Alimentos e Nutrição**, v. 20, n. 2, p. 223–229, 2009.

MAAS, A. A. M. H.; HOPMAN, J. C. P. M.; KESSELMANS, W. A. **Dextrinization of starch**. US Pt 6613152, sep, 2003. 7p.

MAJZOABI, M.; BEPARVA, P.; FARAHNAKY, A.; BADII, F. Effects of malic acid and citric acid on the functional properties of native and cross-linked wheat starches. **Starch - Stärke**, v. 66, p. 491–495, 2014.

MAJZOABI, M.; KAVEH, Z.; BLANCHARD, C. L.; FARAHNAKY, A. Physical properties of pregelatinized and granular cold water swelling maize starches in presence of acetic acid. **Food Hydrocolloids**, v. 51, p. 375–382, 2015.

MAJZOABI, M.; RADI, M.; FARAHNAKY, A.; TONGDANG, T. Effects of L-Ascorbic Acid on Physicochemical Characteristics of Wheat Starch. **Journal of food science**, v. 77, n. 3, p. 314–318, 2012.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: Produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.

MARTÍNEZ-BUSTOS, F.; AMAYA-LLANO, S. L.; CARBAJAL-ARTEAGA, J. A.; CHANG, Y. K.; ZAZUETA-MORALES, J. J. Physicochemical properties of cassava , potato and jicama starches oxidised with organic acids. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 87, p. 1207–1214, 2007.

MASON, R.W. Starch use in food. In: BeMILLER, J.N.; WHISTLER, R.L. **Starch: chemistry and technology**. 2009. 3. ed. New York: Academic Press, p.745-795, 2009.

MAURO, D.; KOZLOWSKI, R.; BENKO, L. White waxy starch dextrins for use in adhesives. US Pt 5336328, aug., 1994, 5p.

MBOUGUENG, P. D.; TENIN, D.; SCHER, J.; TCHIÉGANG, C. Influence of acetylation on physicochemical , functional and thermal properties of potato and cassava starches. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 2, p. 320–326, 2012.

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

MENEGASSI, B.; LEONEL, M.; MISCHAN, M. M.; PINHO, S. Z. Efeito de parâmetros de extrusão na cor e propriedades de pasta da farinha de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, n. 6, p. 1780–1792, 2007.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical chemistry**, v. 31,n 3, p. 326-428, 1959.

MORITZ, A. R. Existe cor em nossas vidas: A colorimetria aplicada em nossos dias (1ª Ed.). Braseq, 2011.

MORRIS, S. G. Dextrinization of with Gaseous Hydrogen Chloride. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, n. 11, p. 1052–1054, 1944.

MUN, S.; SHIN, M. Mild hydrolysis of resistant starch from maize. **Food Chemistry**, 96, 115-121, 2006.

MUKERJEA, R.; ROBYT, J. F. Isolation, structure, and characterization of the putative soluble amyloses from potato, wheat, and rice starches. **Carbohydrate Research**, v. 345, n. 3, p. 449–451, 2010.

MURPHY, P. In: PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. **Handbook of hydrocolloids**. Cap. 3, Starch. New York: CRC Press LLC Corporate Blvd, 2000.

MURÚA-PAGOLA, B.; BERISTAIN-GUEVARA, C. I.; MARTÍNEZ-BUSTOS, F. Preparation of starch derivatives using reactive extrusion and evaluation of modified starches as shell materials for encapsulation of flavoring agents by spray drying. **Journal of Food Engineering**, v. 91, n. 3, p. 380–386, 2009.

NADIHA, M. Z. N.; FAZILAH, A.; BHAT, R.; KARIM, A. A. Comparative susceptibilities of sago, potato and corn starches to alkali treatment. **Food Chemistry**, v. 121, n. 4, p. 1053–1059, 2010.

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

OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; BILCK, A. P.; YAMASHITA, F. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p. 159–164, 2012a.

OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; EIRAS, D.; PESSAN, L. A. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2614–2618, 2012b.

OLSSON, E.; HEDENQVIST, M. S.; JOHANSSON, C.; JÄRNSTRÖM, L. Influence of citric acid and curing on moisture sorption, diffusion and permeability of starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 2, p. 765–772, 2013.

PEPE, L. S. **Impacto do tratamento térmico com baixa umidade sobre as características físico-químicas e reológicas de amidos de mandioca, araruta e mandioquinha-salsa**. 2011. 77p. Dissertação ((Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de São Paulo – Unesp – São José do Rio Preto, SP, 2011.

PEPE, L. S.; MORAES, J.; ALBANO, K. M.; TELIS, V. R.; FRANCO, C. M. Effect of heat-moisture treatment on the structural, physicochemical, and rheological characteristics of arrowroot starch. **Food Science and Technology International**, v. 22, n. 3, p. 256–265, 2015.

PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. **Starch/Staerke**, v. 62, n. 8, p. 389–420, 2010.

PERONI, F. H. G.; ROCHA, T. S.; FRANCO, C. M. L. Some Structural and Physicochemical Characteristics of Tuber and Root Starches. **Food Science and Technology Internacional**, n. 1992, 2006.

PIETRZYK, S.; JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; CIEMNIEWSKA, A. Effect of the oxidation level of corn starch on its acetylation and physicochemical and rheological properties, **Journal of Food Engineering**, v. 120, p. 50–56, 2014.

PLATA-OVIEDO, M. S. V.; CAMARGO, C. Effect of Acid Treatments and Drying Processes on Physicochemical and Functional Properties of Cassava Starch. **Journal of Science of Food and Agriculture**, v. 77, p. 103–108, 1998.

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

RATNAYAKE W. S.; JACKSON D. S., Starch gelatinization. In: **Advances in Food and Nutrition Research**, ed. by Taylor SL. Academic Press, Amsterdam, p. 221–268, 2009.

ROCHA, T. S.; CARNEIRO, A. P. A.; FRANCO, C. M. L. Effect of enzymatic hydrolysis on some physicochemical properties of root and tuber granular starches. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 2, p. 544–551, 2010.

ROLLAND-SABATÉ, A.; SÁNCHEZ, T.; BULÉON, A.; et al. Food Hydrocolloids Structural characterization of novel cassava starches with low and high-amylose contents in comparison with other commercial sources. **Food hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p. 161–174, 2012.

RUTENBERG, M. W.; SOLAREK, D. Starch derivatives: production and uses. In: WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J.N.; PASCHALL, E.F. **Starch: chemistry and technology**. 2 ed. Orlando: Academic Press, p. 312-388, 1984.

RUTENBERG, M. W. Starch and its modifications. In: **Handbook of Water Soluble Gums and Resins**; Davidson, R. L., Ed.; McGraw-Hill: New York, NY, 1980.

SÁNCHEZ-RIVERA, M. M.; GARCÍA-SUÁREZ, F. J. L.; VELÁZQUEZ DEL VALLE, M.; GUTIERREZ-MERAZ, F.; BELLO-PÉREZ, L. A. Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 1, p. 50–56, 2005.

SANDHU, K. S.; KAUR, M.; SINGH, N.; LIM, S. T. A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 6, p. 1000–1010, 2008.

SANDHU, K. S.; SINGH, N. Some properties of corn starches II: Physicochemical , gelatinization , retrogradation , pasting and gel textural properties. **Food Chemistry**, v. 101, p. 1499– 1507, 2007.

SANGUANPONG, V.; CHOTINEERANAT, S.; PIYACHOMKWAN, K.; OATES, C.G.; CHINACHOTI, P.; SRIROTH, K. Preparation and structural properties of small-particle cassava starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 83, n. 8, p. 760–768, 2003.

SARIFUDIN, A.; ASSIRY, A. M. Some physicochemical properties of dextrin produced by extrusion process. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 13, n. 2, p. 100–106, 2014.

SETSER, C. S.; RACETTE, W. L. Macromolecule replacers in food products. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 32, 275-297, 1992.

SHARMA, G. **Digital Color Imaging Handbook**. CRC Press, Boca Raton, FL, ISBN 084930900X, p. 30– 31, 2003.

SHI, L.; CHENG, F.; ZHU, P.; LIN, Y. Physicochemical changes of maize starch treated by ball milling with limited water content. **Starch/Starke**, p. 772–779, 2015.

SHI, Y. C.; CAPITANI, T.; TRZASKO, P.; JEFFCOAT, R. G* Molecular structure of a low-amylopectin starch and other high-amylose maize starches. **Journal of Cereal Science**, v. 27, n. 3, p. 289–299, 1998.

SHUJUN, W.; JINGLIN, Y.; JIUGAO, Y.; JIPING, P.; HONGYAN, L. Structure characterization of C- type starch granule by acid hydrolysis. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 7, p. 1283–1290, 2008.

SILVA, G. D. O. DA; TAKIZAWA, F. F.; PEDROSO, R. A.; et al. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 188–197, 2006.

SINGH, H.; CHANG, Y.; SODHI, N. S.; SINGH, N. Influence of prior acid treatment on physicochemical and structural properties of acetylated sorghum starch. **Starch/Stärke**, v. 63, p. 291–301, 2011.

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, n. 1, p. 1–22, 2007.

SINGH, J.; KAUR, L.; SINGH, N. Effect of acetylation on some properties of corn and potato starches. **Starch/Stärke**, v. 56, n. 12, p. 586–601, 2004.

SINGH, N.; CHAWLA, D.; SINGH, J. Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch. **Food Chemistry**, v. 86, n. 4, p. 601–608, 2004.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B. S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v. 81, p. 219–231, 2003.

SMITH, R. J. Characterization and analysis of starches. In: WHISTLER, R.L.; PASCHALL, E.F. **Starch: chemistry and technology**. v. 2, New York: Academic Press, 1967.

SNYDER, E.M. Industrial microscopy of starches. In: WHISTLER, R.L. BEMILLER, J.N. PASCHALL, E.F.(eds). **Starch: Chemistry and Technology**, 2nd ed., p.575-591, New York: Academic Press, 1984.

SOLOMON, O. F.; CIUTA, I. Z. Determination de la viscosité intrinsèque de solutions de polymères par uma simple détermination de la viscosité. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 6, p. 683-686, 1962.

SONG, X.; ZHU, W.; LI, Z.; ZHU, J. Characteristics and application of octenyl succinic anhydride modified waxy corn starch in sausage. **Starch/Stärke**, v. 62, n. 12, p. 629–636, 2010.

SOUZA, F. V.; ORTIZ, J. A. R.; NASCIMENTO, E. M. G. C.; ASCHERI, J. L. R. Pasting properties of expanded extrudate and pellets from corn flour and rice flour. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 14, n. 02, p. 106–114, 2011.

SRICHUWONG, S.; JANE, J. Physicochemical properties of starch affected by molecular composition structures: A review. **Food Science and Biotechnology**, v.16, p. 663–674, 2007.

STEPHEN, A. M.; ZOBEL, H.F. **Food polysaccharides and their applications**. p.19-66. 1^a Ed. New York: Marcel Dekker, 1995.

SWINKELS, J. M. Sources of starch, its chemistry and physics. In **Starch Conversion Technology**. New York: Marcel Dekker, p. 15-46, 1985.

TAKEDA, Y.; SHIRASAKA, K.; HIZUKURI, S. Examination of the putiry and structure of amylose by gel-permeation chromatography. **Carbohydrate Research**, v.132, p. 83-92, 1984.

TAKIZAWA, F. F.; DE OLIVEIRA DA SILVA, G.; KONKEL, F. E.; DEMIATE, I. M. Characterization of tropical starches modified with potassium permanganate and lactic acid. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 47, n. 6, p. 921–931, 2004.

TANGLERTPAIBUL, T.; RAO, M. A. Intrinsic Viscosity of Tomato Syrum as affected by Methods of Determination and Methods of Processing Concentrates. **Journal Food Science**, 52 (1987), 1642–1645, 1688.

TESTER, R. F.; MORRISON, W. R. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids. **Cereal Chemistry**, v. 67, n. 6, p. 551–557, 1990.

THIRATHUMTHAVORN, D.; CHAROENREIN, S. Thermal and pasting properties of native and acid- treated starches derivatized by 1-octenyl succinic anhydride. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, n. 2, p. 258–265, 2006.

THOMPSON, A.; WOLFROM, M. L. The Composition of Pyrodextrins. **Contribution from yhe Department of Chemistry of the Ohio State University**, v. 80, p. 6618–6620, 1958.

UARROTA, V. G.; AMANTE, E. R.; DEMIATE, I. M.; et al. Physicochemical, thermal, and pasting properties of flours and starches of eight Brazilian maize landraces (*Zea mays* L.). **Food Hydrocolloids**, v. 30, n. 2, p. 614–624, 2013.

UENO, Y.; IZUMI, M.; KATO, S. Studies on pyrodextrinization of corn starch. **Starch/Staerke**, v.28, 77–83, 1976.

VAN DEN EINDE, R. M.; AKKERMANS, C.; VAN DER GOOT, A. J.; BOOM, R. M. Molecular breakdown of corn starch by thermal and mechanical effects. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 4, p. 415–422, 2004.

WANG, Q.; HU, Y.; ZHU, J.; LIU, Y.; YANG, X.; BIAN, J. Convenient synthetic method of starch/lactic acid graft copolymer catalyzed with sodium hydroxide. **Bulletin of Materials Science**, v. 35, n. 3, p. 415–418, 2012.

WANG, S.; YU, J.; YU, J. Conformation and location of amorphous and semi-crystalline regions in C- type starch granules revealed by SEM, NMR and XRD. **Food Chemistry**, v. 110, n. 1, p. 39–46, 2008.

WANG, Y. J.; KOZLOWSKI, R.; DELGADO, G. A. Enzyme resistant dextrins from high amylose corn mutant starches. **Starch/Starke**, v. 53, n. 1, p. 21–26, 2001.

WANG, Y.-J.; WANG, L. Structures and Properties of Commercial Maltodextrins from Corn, Potato, and Rice Starches. **Starch/Stärke**, v. 52, n. 8-9, p. 296–304, 2000.

WANKHEDE, D. B.; UMADRI, S. Preparation and some physicochemical properties of pyrodetrin of rangi, wheat jowat and rice starches. **Starch/Stärke**, v.34, n. 5, p. 162-165, 1982.

WHELAN, W.J. Hydrolysis with α -amylase. In: WHISTLER, R.L.(Ed). **Methods in Carbohydrate**, v. 4, Starch. New York. Academic Press. p.256. 1964.

WHISTLER, R. L.; BeMILLER, J. N. Starch. In: **Carbohydrate Chemistry for Food Scientits**. ed. R. L. Whistler and J. N. BeMiller, Eagan Press, Minnesota, p. 117-151, 1997.

WURZBURG, O. B. Modified Starches. In: **Food Polysaccharides and their applications**; 2^a Ed. CRC Press. Taylor & Francis Group, p. 88-113, 2006.

WURZBURG, O. B. Modified starches. In: **Food polysaccharides and their applications**. New York: Marcel Dekker, p. 67-77, 1995.

WURZBURG, O. B. **Modified Starches: Properties and Uses**. National Starch and Chemical Corporation Bridgewater. New Jersey, 1986.

XIE, X.; LIU, Q. Development and physicochemical characterization of new resistant citrate starch from different corn starches. **Starch/Staerke**, v. 56, n. 8, p. 364–370, 2004.

XU, Y.; MILADINOV, V.; HANNA, M. A. Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution. **Cereal Chemistry**, v. 81, n. 6, p. 735–740, 2004.

YOO, S. H.; PERERA, C.; SHEN, J.; YE, L.; SUH, D. S.; JANE, J. L. Molecular structure of selected tuber and root starches and effect of amylopectin structure on their physical properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 1556-1564, 2009.

ZAMBRANO, F.; CAMARGO, C. R. O. Substitutos de Gordura : Efeito da Concentração de Ácido e do Tempo de Hidrólise do Amido de Mandioca em Algumas Características dos Hidrolisados Fat Replacers : Effect of Acid Concentration and Cassava Starch Hydrolysis Time on Some Characteristics of Hy. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 2, p. 155–159, 1999.

ZAMBRANO, F. .; CAMARGO, C. R. O.; TAVARES, D. Amido de Mandioca Modificado Comparado com Substitutos de Gordura Comerciais. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 4, p. 155– 161, 2001.

ZAVAREZE, E. R.; RODRIGUES, A. O.; STORCK, C. R.; et al. Poder de inchamento e solubilidade de amido de arroz submetido ao tratamento térmico com baixa umidade. **Brazilian Journal of Food Technology**, n. 2, p. 31–35, 2009.

ZAVAREZE, E. R.; PEREIRA, J. M. ; MOURA, F. A.; SPIER, F.; HELBIG, E.; DIAS, A. R. G. Teor de amido resistente e perfil de textura de amidos de arroz com diferentes níveis de amilose modificados hidrotermicamente. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 13, n. 1, p. 96–101, 2010.

ZHANG, H.; WANG, R.; WANG, J.; DONG, Y. Microwave-assisted synthesis and characterization of acetylated corn starch. **Starch/Stärke**, v. 66, p. 515–523, 2014.

ZHONG, Z.; SUN, X. S. Thermal characterization and phase behavior of cornstarch studied by differential scanning calorimetry. **Journal of Food Engineering**, v. 69, n. 4, p. 453–459, 2005.

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

ZOBEL, H. F.; YOUNG, S. N.; ROCCA, L. A. Starch Gelatinization: An X-ray Diffraction Study. **Cereal Chemistry**, v. 65, n. 6, p. 443–446, 1988.

ZUO, Y.; GU, J.; YANG, L.; QIAO, Z.; TAN, H.; ZHANG, Y. Synthesis and characterization of maleic anhydride esterified corn starch by the dry method. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 62, p. 241–247, 2013.

ANEXOS

Tabela 1 – Estabilidade da claridade de pasta do amido nativo de mandioca e suas respectivas dextrinas durante o armazenamento.

ENSAIOS	T0* (%T)	T3* (%T)	T6* (%T)	T9* (%T)
Nativo	50,3 ^e ±0,3	27,4 ^f ±0,2	15,7 ^a ±0,2	7,6 ^f ±0,2
2,5%	99,4 ^a ±0,2	97,8 ^a ±0,2	92,5 ^a ±0,2	90,3 ^a ±0,2
5,0%	96,5 ^c ±0,5	94,5 ^b ±0,1	91,2 ^b ±0,2	89,9 ^a ±0,1
7,5%	83,6 ^e ±0,2	81,4 ^d ±0,1	76,8 ^e ±0,1	73,3 ^d ±0,2
2,5% + CAT	98,3 ^b ±0,2	97,8 ^a ±0,1	89,8 ^c ±0,1	85,9 ^b ±0,1
5,0% + CAT	93,7 ^d ±0,2	91,2 ^c ±0,1	85,4 ^d ±0,2	83,3 ^c ±0,2
7,5% + CAT	81,1 ^f ±0,1	79,8 ^e ±0,3	76,6 ^e ±0,2	72,4 ^e ±0,2
Controle	81,2 ^f ±0,1	79,5 ^e ±0,0	75,6 ^f ±0,2	73,5 ^d ±0,1

*T0 (no dia do preparo do gel); T3 (após 3 dias de armazenamento); T6 (após 6 dias de armazenamento); T9 após 9 dias de armazenamento; valores apresentam a média ± desvio padrão; médias seguidas por letras iguais na mesma coluna, não diferem significativamente entre si ao nível de 5% (Tukey).

Tabela 2 – Estabilidade da claridade de pasta do amido nativo de milho e suas respectivas dextrinas durante o armazenamento.

Ensaio	T0* (%T)	T3* (%T)	T6* (%T)	T9* (%T)
Nativo	18,1 ^f ±0,6	11,2 ^f ±0,9	5,6 ^f ±0,3	2,5 ^f ±0,4
2,5%	77,8 ^a ±0,8	76,3 ^a ±0,3	75,2 ^a ±0,8	72,6 ^a ±0,5
5,0%	67,5 ^c ±0,9	64,2 ^c ±0,9	61,6 ^c ±0,6	59,8 ^c ±0,5
7,5%	47,7 ^e ±0,3	45,6 ^e ±1,2	43,2 ^e ±1,7	41,4 ^e ±1,2
2,5% + CAT	77,2 ^a ±0,3	75,6 ^a ±0,8	71,6 ^b ±1,4	69,1 ^b ±0,5
5,0% + CAT	69,2 ^c ±0,3	66,5 ^c ±1,1	64,3 ^c ±0,7	61,2 ^c ±0,4
7,5% + CAT	59,1 ^d ±0,5	57,3 ^d ±0,5	55,7 ^d ±0,3	52,0 ^d ±1,3
Controle	73,7 ^b ±1,9	71,9 ^b ±1,5	70,6 ^b ±0,7	68,9 ^b ±0,7

*T0 (no dia do preparo do gel); T3 (após 3 dias de armazenamento); T6 (após 6 dias de armazenamento); T9 após 9 dias de armazenamento; valores apresentam a média ± desvio padrão; médias seguidas por letras iguais na mesma coluna, não diferem significativamente entre si ao nível de 5% (Tukey).