

**UNIVERSIDADE DO SAGRADO CORAÇÃO**

**ADRIANO DE SOUZA PESSOA**

**AMIDOS DE MANDIOCA E DE MILHO OXIDADOS  
POR HIPOCLORITO DE SÓDIO E PERÓXIDO DE  
HIDROGÊNIO**

BAURU  
2014

**ADRIANO DE SOUZA PESSOA**

**AMIDOS DE MANDIOCA E DE MILHO OXIDADOS  
POR HIPOCLORITO DE SÓDIO E PERÓXIDO DE  
HIDROGÊNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas da Universidade do Sagrado Coração como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Química sob orientação da Profa. Dra. Ana Paula Cerino Coutinho.

BAURU  
2014

Pessoa, Adriano de Souza.

P475a

Amidos de mandioca e de milho oxidados por hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio / Adriano de Souza Pessoa. -- 2014.

42f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Paula Cerino Coutinho.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade do Sagrado Coração – Bauru – SP.

1. Amido. 2. Amido oxidado. 3. Hipoclorito de sódio. 4. Peróxido de hidrogênio. I. Coutinho, Ana Paula Cerino. II. Título.

**ADRIANO DE SOUZA PESSOA**

**AMIDOS DE MANDIOCA E DE MILHO OXIDADOS POR  
HIPOCLORITO DE SÓDIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas da Universidade do Sagrado Coração como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Química, sob orientação da Profa. Dra. Ana Paula Cerino Coutinho.

Banca examinadora:

---

Profa. Dra. Ana Paula Cerino Coutinho  
Universidade do Sagrado Coração

---

Prof. Me. Carlos Henrique Conte  
Universidade do Sagrado Coração

---

Prof. Dr. Aroldo Geraldo Magdalena  
Universidade do Sagrado Coração

Bauru, 08 de dezembro de 2014.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus pela oportunidade de mais uma vez chegar ao fim de outra batalha.

Agradeço também a minha família, pelo apoio.

Aos amigos Allan, Cristina, Elisa e Daniele que colaboraram com o meu trabalho me dando apoio durante todas as horas.

A minha orientadora Ana Paula pela colaboração no trabalho.

A banca examinadora.

## RESUMO

Amidos nativos e modificados têm grande importância na indústria de alimentos, sendo empregados principalmente como espessantes e/ou estabilizantes. As limitações das propriedades dos amidos nativos levaram ao desenvolvimento de muitos tipos de amidos modificados para aplicações de interesses industriais com diversas propriedades. O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da oxidação dos amidos de milho e mandioca oxidados por hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio. Amidos oxidados em elevadas concentrações de agentes oxidantes, produzem pastas fluidas, estáveis à retrogradação e aplicados em indústrias de papel, têxtil e de alimentos. Esta propriedade é atribuída à maior presença de carboxilas em relação as hidroxilas. Com esse aumento de cargas negativas, acontece simultaneamente a hidrólise da ligação glicosídica. Constatou-se que a oxidação por hipoclorito tem melhor eficiência que a de peróxido, e que são reações dependentes da concentração do oxidante e do pH. Foi observado ainda que o amido de mandioca tem oxidação mais efetiva que o amido de milho.

**Palavras-chave:** Amido. Amido oxidado. Hipoclorito de sódio. Peróxido de hidrogênio.

## ABSTRACT

Native and modified starches have great importance in the food industry, being employed mainly as thickeners and / or stabilizers. The limitations of the properties of native starches led to the development of many types of modified starches of industrial interest for applications with different properties. The objective of this study was to evaluate the effects of oxidation of starches of maize and cassava oxidized by sodium hypochlorite and hydrogen peroxide. Oxidized starches at high concentrations of oxidants, produce, stable to retrogradation and slurries used in the paper, textile and food industries. This property is attributed to the increased presence of carboxyl groups in relation hydroxyls. With this increase of negative charges, while the case of the glycosidic bond hydrolysis. It was found that the oxidation by hypochlorite has better efficiency than the peroxide, and reactions that are dependent on oxidant concentration and pH. It was observed that the tapioca starch oxidation is more effective than corn starch.

**Keywords:** Starch. Oxidized starch. Sodium hypochlorite. Hydrogen peroxide.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	7
2 OBJETIVOS .....	10
2.1 OBJETIVO GERAL .....	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	10
3 DESENVOLVIMENTO TEÓRICO.....	11
3.1 AMIDO .....	11
3.2 FONTES BOTÂNICAS .....	12
3.3 ESTRUTURA MOLECULAR .....	13
3.4 AMIOSE E AMILOPECTINA.....	14
3.5 TAMANHO DO GRÂNULO .....	16
3.6 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO AMIDO .....	19
3.6.1 Gelatinização .....	19
3.6.2 Retrogradação e sinérese .....	21
3.7 AMIDO MODIFICADO .....	22
3.8 AMIDO OXIDADO .....	26
4 METODOLOGIA.....	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
6 CONCLUSÃO.....	35
REFERÊNCIAS .....	36

## 1 INTRODUÇÃO

O amido é encontrado em abundância na natureza, nos vegetais de folhas verdes, seja nas suas raízes, caules, sementes ou frutas. O amido serve à planta como alimento, proporcionando-lhe energia em épocas de dormência e germinação. Em seres humanos, animais e em outros organismos, o amido desempenha papel semelhante. (ALMEIDA, 2009).

As fontes mais comuns de amido são cereais e raízes, como o arroz, milho, trigo, batata e mandioca. É um carboidrato que representa em média 70% à 80% das calorias ingeridas na dieta humana. O amido é insolúvel em água fria e apresenta baixo custo, grande disponibilidade e facilidade de armazenamento e manipulação e é o principal responsável pelas propriedades tecnológicas que caracterizam grande parte dos produtos processados. (SINGH et al., 2003).

Estruturalmente, o amido é um homopolissacarídeo composto por cadeias de amilose e amilopectina. A amilose é formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha(1\rightarrow4)$ , sendo esta uma cadeia linear. Já a amilopectina é formada por unidades de glicose unidas em  $\alpha(1\rightarrow4)$  e  $\alpha(1\rightarrow6)$ , formando uma estrutura ramificada. Embora a amilose seja definida como linear, atualmente se admite que algumas de suas moléculas possuem ramificações, semelhantes à amilopectina. (CEREDA, 2002).

As proporções de amilose e amilopectina diferem entre as diversas fontes, entre variedades de uma mesma espécie e, ainda, em uma mesma variedade, de acordo com o grau de maturação da planta. Estas variações podem resultar em grânulos de amido com propriedades físico-químicas e funcionais diferenciadas, o que pode afetar sua utilização em alimentos ou aplicações em processos industriais. (ALMEIDA, 2013).

Praticamente todos os setores industriais utilizam o amido ou seus derivados. Devido ao relativo baixo custo, o amido tem sido muito utilizado pela indústria alimentícia como ingrediente calórico e como melhorador de propriedades físico-químicas. Também é utilizado para alterar ou controlar diversas características,

como textura, aparência, umidade, consistência e estabilidade no armazenamento. (ALMEIDA, 2009).

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

Amidos nativos têm sido usados há muito tempo como ingredientes no preparo de diferentes produtos. Entretanto, a sua utilização é limitada em função das condições de processamento, como temperatura e pH, que restringem sua aplicação em escala industrial. (APLEVICZ; DEMIATE, 2007).

Devido a essas limitações relacionadas aos amidos nativos foram desenvolvidas modificações para incrementar ou inibir suas características originais e adequá-lo as aplicações específicas, como de altas temperaturas, pHs e o cisalhamento. (ALMEIDA, 2009).

As modificações podem ser classificadas como químicas, físicas, enzimáticas ou combinadas, de acordo com o tipo de processamento a ser realizado. Existem diversas formas de modificações químicas, dentre elas podemos destacar a oxidação, hidrólise ácida, ligação cruzada (*cross-linking*) e esterificação. Nestes processos de modificação química o controle rigoroso das reações faz com que o produto final apresente as características finais desejadas. (LEONEL, 2007).

As modificações do amido nativo têm conferido a estes produtos propriedades funcionais peculiares. O grau de modificação dos amidos é produzido por condições controladas de temperatura e pH e afeta diretamente o seu preço e a sua aplicação. (CEREDA, 2002; LEONEL, 2007).

A oxidação é uma das modificações química mais utilizadas pela indústria. O produto da oxidação adquire várias propriedades funcionais de interesse industrial, mantém a estrutura granular e a insolubilidade em água fria. Quando submetido a gelatinização mostra propriedades interessantes, como a capacidade de geração de pastas fluidas com alto teor de sólidos, elevada transparência e resistência à retrogradação. (APLEVICZ, DEMIATE, 2007; STRIOTO, 2012).

As características químicas do amido oxidado são obtidas pela geração de grupos carboxila ou carbonila através do rompimento dos anéis de glicose, dependendo dos agentes modificadores utilizados, que podem ser o hipoclorito de sódio e de cálcio, o persulfato de amônio, o permanganato de potássio, o peróxido

de hidrogênio, o ácido peracético, o cloridrato de sódio e os perboratos e ácidos hipoclorídicos. (CEREDA et al., 2003).

As reações de oxidação com hipoclorito de sódio é o método mais comum para a produção de amidos oxidados em escala industrial. A reação de oxidação é geralmente realizada com soluções alcalinas leves a moderadas, de modo a favorecer a produção de grupos carboxila na molécula, resultando na presença de cargas negativas e aumentando a repulsão entre as cadeias, reduzindo assim a retrogradação. (FABRÍCIO; MÄHLMANN, 2014).

Já as reações de oxidação de amido por peróxido de hidrogênio têm seu uso em menor escala. Neste tipo de oxidação é observado a degradação extensa de amilopectina com elevado nível de peróxido de hidrogênio. Ainda há constatações de que os catalisadores metálicos exerçam grande influência sobre a oxidação de amido por peróxido de oxigênio. (SANGSEETONG; TERMVEJSAYANON; SRIROTH, 2010).

Estudos sobre a comparação dos amidos oxidados preparados por diferentes oxidantes são muito escassos, sendo ainda mais raros a comparação entre as diversas fontes botânicas. (SANGSEETONG; TERMVEJSAYANON; SRIROTH, 2010).

## 2 OBJETIVOS

Abaixo seguem o objetivo geral e objetivos específicos deste trabalho.

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Comparar a oxidação de amido por hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio em amidos de mandioca e milho.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) explanar sobre o amido nativo e suas utilizações industriais;
- b) caracterizar as modificações do amido nativo e suas características, em especial as modificações por oxidação;
- c) comparar quais as características que as oxidações por hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio trazem ao amido;
- d) analisar as condições reacionais de cada processo utilizando o hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio.

### 3 DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

Durantes este capítulo, serão desenvolvidos conceitos teóricos sobre o amido, amido oxidado suas funções, aplicações e propriedades.

#### 3.1 AMIDO

O amido é o segundo maior componente orgânico encontrado na natureza, ficando atrás apenas da celulose, podendo ser encontrado em todos os vegetais e em todas as estruturas vegetais, ou seja, raízes, caules, sementes e frutas. Para a planta tem a função de fornecer energia, principalmente nos períodos de dormência e germinação. (ALMEIDA, 2009).

Na dieta humana o amido é a principal fonte de carboidrato devido a sua abundância nos vegetais, representando 80% a 90% de todos os polissacarídeos da dieta. Nutricionalmente, o amido pode ser classificado como glicêmico ou resistente. O amido glicêmico é degradado a glicose por enzimas no trato digestivo, como a  $\alpha$ -amilase, podendo ser classificado como amido rapidamente ou lentamente digerível no intestino delgado. O amido rapidamente digerível é hidrolisado em glicose dentro de 20 minutos, enquanto o amido lentamente digerível é convertido em glicose entre 20 e 110 minutos. Já o amido resistente é aquele que resiste à digestão no intestino delgado, mas é fermentado no intestino grosso pela microflora bacteriana. (SINGH et al., 2003; SWEEDMAN et al., 2013; WALTER, SILVA, EMANUELLI, 2005).

O amido é representado pela fórmula geral  $(C_6H_{10}O_5)_n + xH_2O$ , e é um polissacarídeo de reserva constituído por polímeros de glicose que se compacta na forma de grânulos, com estrutura organizada e com forma e tamanho dependente da espécie vegetal. É formado nos plastídeos das plantas superiores e sintetizado nas folhas durante o processo de fotossíntese por resíduos de glicose, onde serve como carboidrato de reserva temporário, acumulando-se nos cloroplastos durante o dia e servindo como fonte principal para a síntese de sacarose citosólica durante a noite. Essa sacarose é então transportada para os órgãos de armazenamento das plantas, como sementes, frutas, tubérculos e raízes. (DENARDIN; SILVA, 2009).

As fontes mais comuns de amido são o milho, a batata, o trigo, a mandioca e o arroz. (ALMEIDA, 2009). Com uma produção total mundial estimada em 60 milhões de toneladas por ano, o amido é obtido a partir de diversas matérias primas, como raízes, tubérculos e cereais, sendo que cerca de 54% da produção é destinada ao uso industrial de alimentos. O amido obtido do milho corresponde cerca de 70 % seguido da mandioca com 10%. (SANTOS, 2012).

Industrialmente, o amido é considerado como uma matéria prima abundante, e está disponível em quantidades suficientes para ser extraído por processos industriais com elevada pureza. Trata-se de uma matéria-prima renovável e não tóxica. (SANTOS, 2012).

Na indústria de alimentos, o amido confere várias características físicas no produto final gerando alterações ou controlando suas características funcionais. Dentre elas estão a textura, aparência, umidade, consistência e estabilidade no tempo de prateleira. Também pode ser usado como ligante ou desintegrante; expensor ou adensador; clareador ou opacizante; confere ou inibe umidade; estabiliza emulsões ou forma filmes resistentes aos ácidos graxos. O amido ainda pode ser usado como auxiliar em processos, na composição de embalagens e na lubrificação. (CEREDA, 2002).

### 3.2 FONTES BOTÂNICAS

As principais fontes de amido são o milho, a batata, o trigo, a mandioca e o arroz. Comercialmente, as principais fontes também não se alteram muito, sendo as principais o amido extraído de grãos de cereais, como o milho e o arroz. Algumas raízes como a mandioca, tubérculos como a batata e sementes de leguminosas como as de feijões e ervilhas também são utilizadas para a extração em menor escala ou em regiões específicas onde há grande cultivo. (ALMEIDA, 2009; ALMEIDA, 2013).

Em climas temperados, como é o caso dos Estados Unidos, responsável por 40% da produção mundial, a principal fonte de amido é o milho. Dentre as várias espécies a mais cultivada é o *Zea mays indentata*, composto por 61,7% de amido, 7,7% de proteína e 3,3% de óleo. Já em climas tropicais como os da América do Sul, a variedade mais cultivada é o *Zea mays indurata* de composição similar ao

*indentata*. Outra espécie que tem grande importância industrial é a do milho ceroso, pois seu amido pode sofrer grandes variações de temperatura. (ALMEIDA, 2009).

Em regiões de climas mais frios e úmidos, como a Europa, a batata é maior fonte de amido com 70% do cultivo, sendo a espécie mais cultivada a *Solanum tuberosum*, que contem de 10% a 30% de amido. Outra opção de cultivo que tem obtido grande crescimento principalmente na Europa e América do Norte é o trigo; entretanto, essa matéria prima possui como fator agravante no processamento a dificuldade de separar o amido do glúten. (ALMEIDA, 2009).

Nas regiões próximas a faixa do Equador o maior cultivo é o da mandioca, sendo que as espécies mais produzidas são a *Manihot esculenta* ou *Manihot utilíssima* ou *Manihot aipil*, que tem em sua composição aproximadamente 24% de amido. (ALMEIDA, 2009).

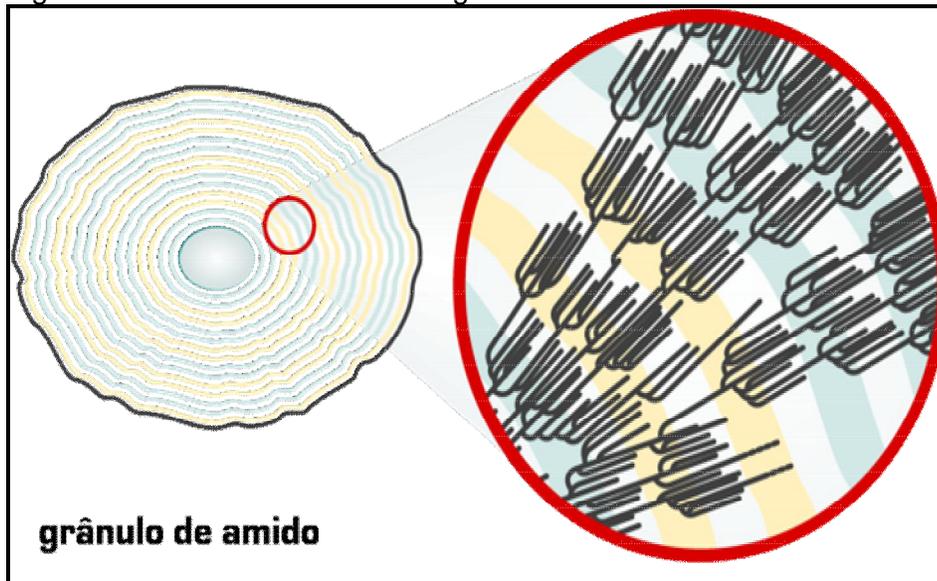
No Brasil, a principal fonte de extração de amido também é a mandioca, chegando a 36,4% da produção nacional total, que é de 1,5 milhões de toneladas. Desta produção, cerca de 68% são destinadas à indústria alimentícia, 16% para a indústria de papel, 6% para a mineração e 5% para a indústria têxtil. (LEONEL, 2007).

Apesar da grande quantidade de fontes a indústria alimentícia tem buscado fontes não convencionais de amido, que possuam propriedades funcionais mais específicas, tais como ausência de sinérese, transparência, estabilidade a solução a frio. Essa procura por novas fontes botânicas tem o objetivo de ampliar sua utilização em processos industriais sem recorrer as modificações químicas, físicas ou enzimáticas do amido. (HERNANDEZ et al., 2008; ALMEIDA, 2013).

### 3.3 ESTRUTURA MOLECULAR

Estruturalmente, o amido é um polissacarídeo composto por carboidratos que, por hidrólise, originam uma grande quantidade de monossacarídeos de glicose. Os grânulos de amido são compostos por cadeias de amilose e amilopectina, como mostra a Figura 1. (ALMEIDA, 2013).

Figura 1 - Estrutura Molecular do grânulo de Amido.



Fonte: Almeida (2009).

Inicialmente acreditava-se que a amilose possuía estrutura exclusivamente linear, atualmente admite-se que algumas de suas moléculas possuem ramificações, semelhantes à amilopectina. As proporções em que estas estruturas aparecem diferem entre as diversas fontes, entre variedades de uma mesma espécie e, ainda, em uma mesma variedade, de acordo com o grau de maturação da planta. Estas variações podem resultar em grânulos de amido com propriedades físico-químicas e funcionais diferenciadas, o que pode afetar sua utilização em alimentos ou aplicações industriais. (ALMEIDA, 2009).

Apesar da composição do amido ser apenas de carboidratos, são encontrados lipídeos, proteínas e cinzas, que são originárias da própria planta. Estes interferentes são relacionados com as quantidades da composição da planta e do método de extração e purificação. (CEREDA, 2002).

### 3.4 AMILOSE E AMILOPECTINA

O grânulo de amido é formado por dois polímeros, a amilose e a amilopectina. As quantidades destas duas macromoléculas estão relacionadas com a origem botânica do amido, ou seja, de qual vegetal ou parte dele foi extraído, ou ainda pelo

seu grau de maturação. Na tabela 1 estão dispostas as porcentagens de amilose e amilopectina de algumas fontes de amido. (CEREDA, 2002).

Tabela 1: Quantidade de amilose e amilopectina por fontes de amido

Fonte de Amido	% de Amilose	% de Amilopectina
Arroz	30	70
Batata	20	80
Mandioca	17	83
Milho	27	73
Trigo	25	75

Fonte: Cereda (2002).

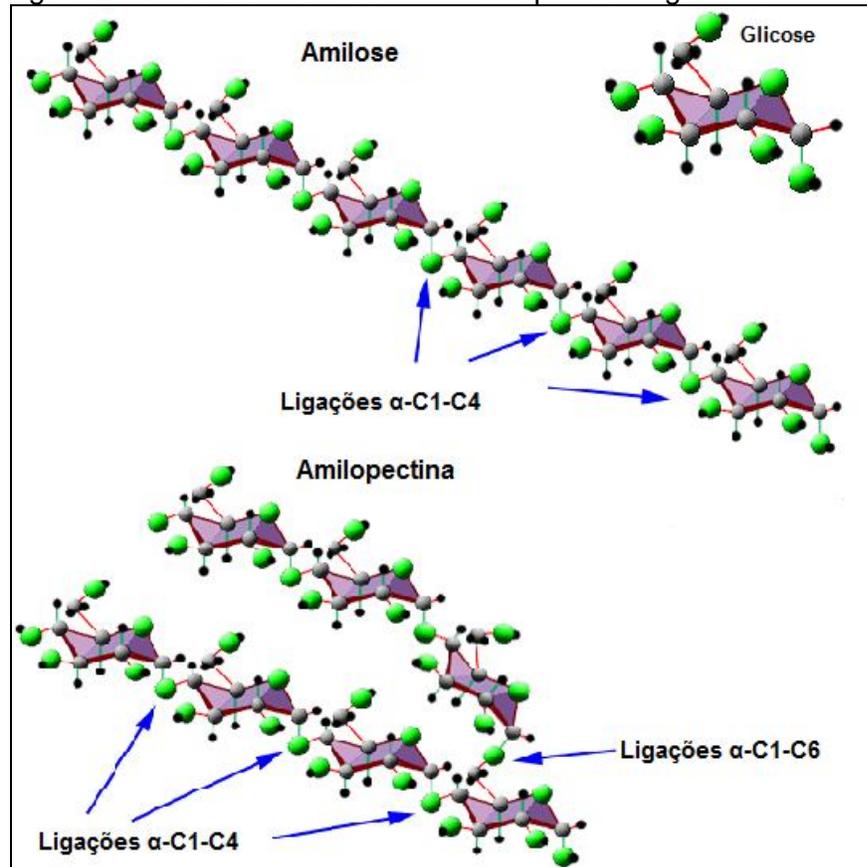
Nota: Adaptado pelo autor.

O amido de milho, por exemplo, possui aproximadamente 27% de amilose sendo o restante de amilopectina. Já o milho de alta amilose chega a atingir 80%, enquanto a mandioca possui apenas 17%. (ALMEIDA, 2009).

A amilose é uma macromolécula constituída por unidades de D-glicose unidas entre si por ligações tipo  $\alpha$ -1,4, com menos de 0,1% de ramificação, formadas por ligações  $\alpha$ -1,6. Sendo ainda, um polímero que pode apresentar de 500 a 2000 unidades de glicose e massa molecular média de  $1,5 \times 10^5$  a  $10^6$ u. A amilopectina é o componente ramificado do amido, constituída por unidades de D-glicose ligadas em  $\alpha$ -1,4 e  $\alpha$ -1,6, sendo essa última que confere a ramificação da molécula. É um polímero da ordem de  $10^4$  a  $10^5$ , massa molecular média de  $0,5 \times 10^8$  a  $10^9$ u e comprimento variável das ramificações, com presença de 20 a 30 unidades de glicose. (ALMEIDA, 2013).

A Figura 2 mostra as diferenças estruturais presentes nas macromoléculas de amilose e amilopectina formadas por monômeros de glicose.

Figura 2 - Estruturas da amilose e amilopectina e glicose.



Fonte: Blamire (2004).

Nota: Adaptado pelo autor.

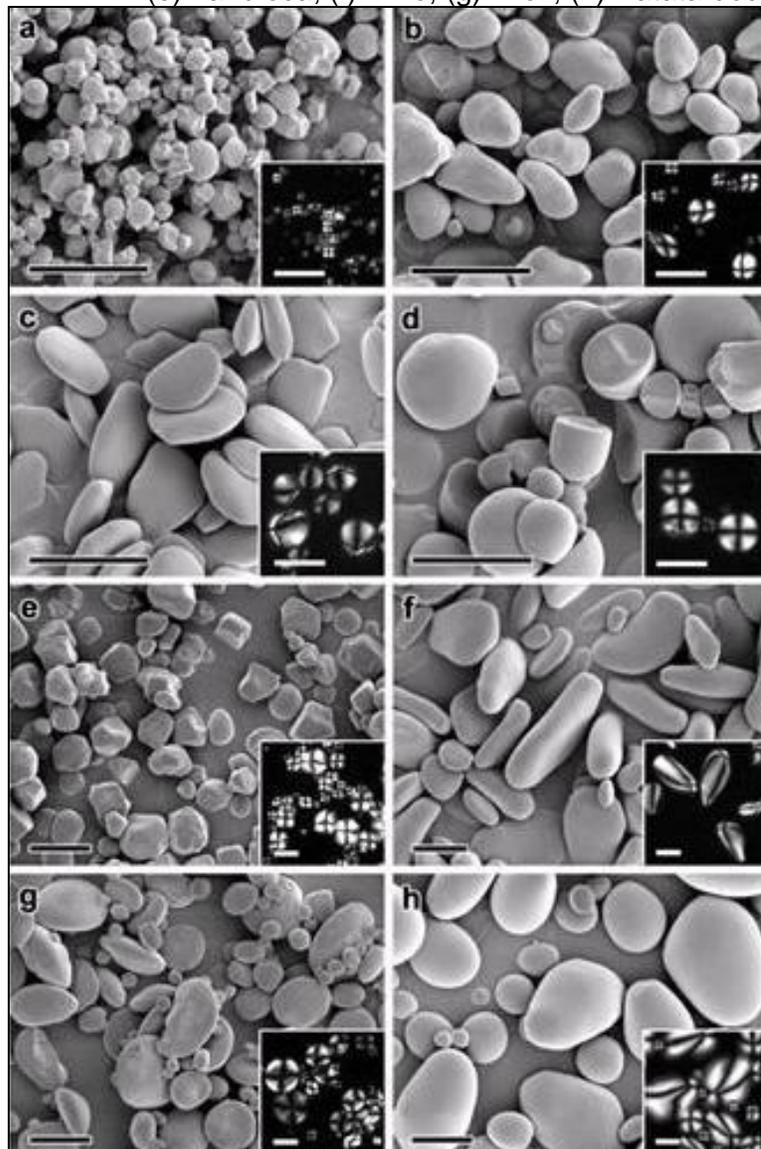
### 3.5 TAMANHO DO GRÂNULO

A variação de tamanho e forma dos grânulos de amido está relacionada com a fonte botânica do qual é extraído e sua forma de tuberização, e ainda possui relação com o estágio de desenvolvimento da planta ou local de onde é extraído. (LEONEL, 2007).

O tamanho do grânulo de amido pode ter uma variação e de 0,5 a 100  $\mu\text{m}$  e ainda possuir diversos formatos, como: esférico, elipsoidal, irregular, esférico ovalado, ovalado e poliédrico poligonal. (ALMEIDA, 2013).

A Figura 3 (LEONEL, 2007) mostra algumas morfologias de grânulos de amido de diferentes fontes por microscopia de varredura eletrônica (MEV).

Figura 3 - Representações morfológicas típicas de grânulos de amido. (a) Milho, (b) Aveia, (c) Araruta, (d) Batata, (e) Mandioca, (f) Milho, (g) Arroz, (h) Batata-doce.



Fonte: Leonel (2007).

Estudos mostram que, além do tamanho do grânulo, as variações morfológicas e funcionais também têm relação com a estrutura molecular do amido, ou seja, estão relacionadas com a quantidade de amilose e amilopectina presentes no granulo. (WISCHMANN et al., 2005).

Além destas variações, o arranjo dos componentes nas regiões amorfas e cristalinas tem grande influência nas propriedades funcionais dos grânulos de amido. (ALMEIDA, 2013).

O tamanho granular pode ser medido tanto pelo comprimento da média entre os dois eixos ou pelo diâmetro do maior, ou ainda, pelo volume ou área superficial. (ALMEIDA, 2013). Os grânulos com diâmetros maiores que 25  $\mu\text{m}$ , são considerados grandes, entre 10 e 25  $\mu\text{m}$ , médios e menores que 5  $\mu\text{m}$  são pequenos. (LINDEBOOM; CHANG; TYLER, 2004).

O amido de milho apresenta tamanho médio de grânulo na faixa de 3 a 23  $\mu\text{m}$ , na forma poliédrica, já grânulos de amido de mandioca apresentam formato trucado, oval e tamanho na faixa de 4 a 35  $\mu\text{m}$ . (DAIUTO; CEREDA, 2006). Grânulos de araruta apresentam formas ovaladas e circulares com uma variação de tamanho de 9 a 65  $\mu\text{m}$ . O amido de batata *cultivares* possui forma variável de oval para regular com diâmetro médio na faixa de 15 a 20  $\mu\text{m}$  ou cuboidal com diâmetro médio na faixa de 20 a 45  $\mu\text{m}$ . A batata-doce possui forma semelhante a *cultivares*, porém com tamanho de grânulo na faixa de 20 a 40  $\mu\text{m}$ . (LEONEL, 2007).

O tamanho e forma do grânulo de amido estão relacionados ao seu uso potencial, ou seja, em quais processos industriais podem ser aplicados. Grânulos de 2,0  $\mu\text{m}$ , normalmente tem um bom uso como substituintes de gordura, pois seu tamanho é bem semelhante ao de moléculas de lipídeos. Essa forma de grânulo também gera interesse da indústria de filmes plásticos biodegradáveis e papéis para fax, onde há a necessidade de grânulos de tamanho menores e forma regulares para a obtenção de um bom produto final. (LEONEL, 2007; ALMEIDA, 2013).

Para a determinação do tamanho dos grânulos, os métodos mais utilizados têm sido a microscopia eletrônica de varredura (SEM), técnicas de sedimentação, contador *Coulter* e o uso de contadores de partículas através da difração de raio laser. A microscopia apresenta algumas desvantagens tanto com a irregularidade e a diversidade das formas dos grânulos, quanto na dificuldade de distribuição de tamanho dos grânulos na amostragem. Já a contagem em laser, técnica bastante usada, tem como base que os grânulos são esféricos, o que faz com que esta técnica não seja apropriada para grânulos de amido de formas diferentes em uma mesma amostra, como é o caso da batata que possui grânulos oblongos (de forma

alongada, mais comprido que largo), ovalados e cuboidais. (SINGH, J.; SINGH, N., 2001).

Através da escolha da técnica correta é possível elucidar diversas questões sobre a caracterização dos grânulos. As técnicas de microscopia de varredura eletrônica (SEM) ou de microscopia de força atômica (AFM) são utilizadas para obter informações sobre a superfície dos grânulos. Já para estruturas internas a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é a mais adequada (SINGH, J., SINGH, N., 2001; LEONEL, 2007).

### 3.6 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO AMIDO

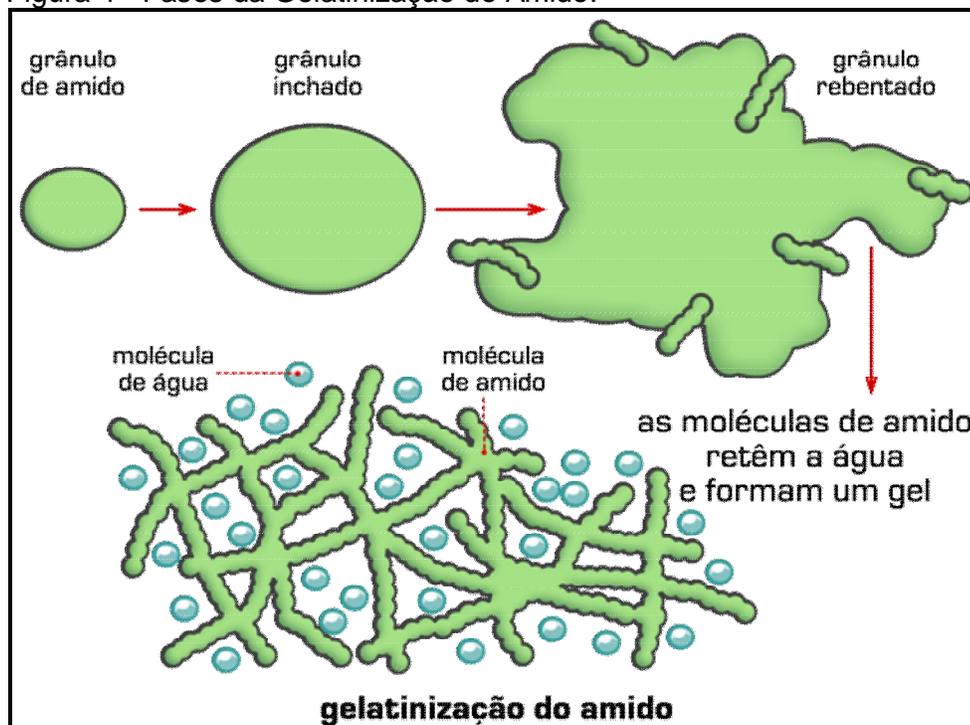
Abaixo seguem algumas das propriedades físico-químicas mais importantes para indústria, relacionadas ao amido.

#### 3.6.1 Gelatinização

Os grânulos de amido ao entrar em contato com a água fria se expandem ligeiramente (10 a 20%) devido à difusão e absorção de água nas regiões amorfas, porém, este processo pode ser revertido quando seco. Já ao serem aquecidos em água os grânulos tem expansão irreversível, fenômeno este, denominado gelatinização. (DENARDIN, 2008; POLESÍ, 2014; SINGH, et al., 2003).

Na gelatinização ocorre então a quebra das ligações de hidrogênio no interior do grânulo gerando uma perda no arranjo estrutural (perda de biorrefrigência) e fusão dos cristais. O fim da gelatinização é dado quando ocorre a expansão total do grânulo até sua ruptura e solubilização das moléculas de amido. Esta expansão leva à lixiviação da amilose ao meio aquoso aumentando, por conseguinte, a viscosidade do meio como demonstrado na Figura 4. (DENARDIN, 2008; POLESÍ, 2014; SINGH, et al., 2003).

Figura 4 - Fases da Gelatinização do Amido.



Fonte: Denardin (2008).

A gelatinização é um processo endotérmico e que ocorre em uma ampla faixa de temperatura, porém específica para cada fonte de amido. A temperatura de gelatinização é influenciada por diversos fatores, sendo que a água é o principal deles, pois ao penetrar no grânulo ela atua como agente plastificante nos cristais de amido, além de conduzir energia, e atuando conseqüentemente na temperatura de derretimento dos cristais. (DENARDIN, 2008).

O processo de gelatinização e as propriedades de inchamento também sofrem influência da estrutura molecular da amilopectina, como o comprimento de cadeia, ramificações e peso molecular; pela composição do amido, ou seja proporção de amilose e amilopectina, e pela proporção de regiões cristalinas e amorfas da arquitetura granular. Desta forma, altas temperaturas de gelatinização têm sido associadas a grandes proporções de cristalinidade do grânulo, ao qual, gera uma maior estabilidade e resistência ao processo (SINGH et al., 2003; WANI, 2012).

A amilopectina é o componente de maior importância na cristalinidade do grânulo de amido, portanto, a presença de amilose reduz o ponto de fusão das regiões cristalinas e por consequência da energia necessária para o início da gelatinização. Esta constatação indica que amidos com maior proporção de amilose, por apresentarem mais regiões amorfas que cristalinas, tem uma menor temperatura de gelatinização. (DENARDIN, 2008).

### **3.6.2 Retrogradação e sinérese**

O resfriamento da pasta de amido gelatinizada faz com que, gradativamente, ao passar do tempo, as moléculas do amido percam energia, gerando uma associação das cadeias de amilose por ligações de hidrogênio. Estas ligações tornam-se cada vez mais fortes, acarretando a formação de um novo rearranjo nas cadeias mais estáveis e ordenadas, conhecido como retrogradação. Este novo rearranjo gera a formação de áreas cristalinas pela formação de duplas e simples hélices resultando no enredamento ou formação de zonas de junção entre as moléculas. (SINGH et al., 2003).

Como consequência, do processo de retrogradação, a viscosidade da pasta aumenta, tornando-se um sistema viscoelástico turvo ou um gel elástico opaco com concentrações de amido bem altas (>6%p/p), com possíveis ocorrências de precipitação de cristais insolúveis de amido, gerando a formação de fases na solução. (DENARDIN, 2008).

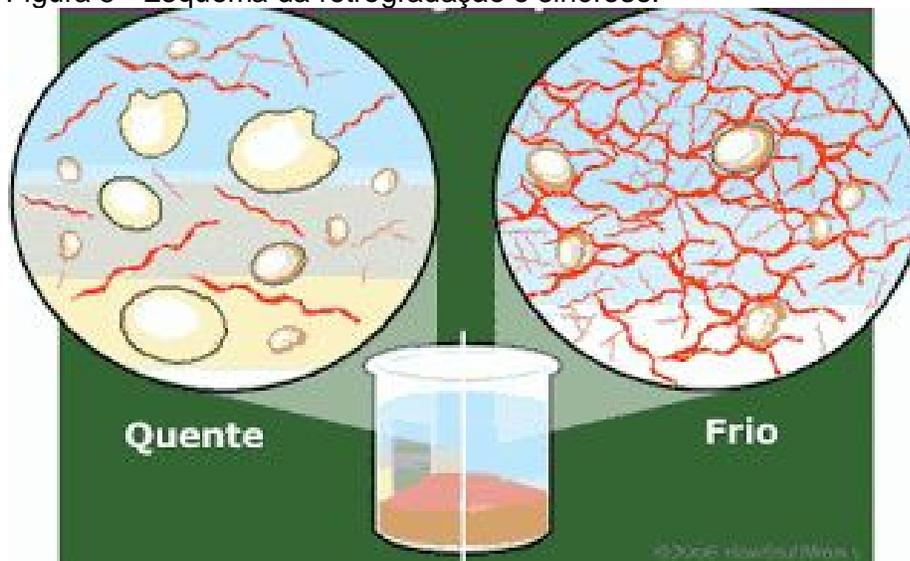
A amilose e a amilopectina sofrem o processo de retrogradação, porém de forma cineticamente diferentes. A amilose tem maior tendência a se reassociar através de ligações de hidrogênio com outras moléculas de amilose adjacentes, formando duplas hélices que são estáveis a baixas temperaturas. Além disso, a amilose possui a presença de ácidos graxos livres ou lipídeos do endoterma de fusão de 140 a 180°C que favorece a formação de complexos de inclusão. A amilopectina retrograda, porém com velocidade muito inferior as de amilose, isto ocorre por apresentar distribuição e tamanho de cadeias mais curtas, ainda por possuir um endoterma de fusão bem menor, aproximadamente de 45 a 60°C. (DENARDIN, 2008; POLESÍ, 2014).

O processo de retrogradação é considerado bem mais complexo, pois depende de vários fatores, como a temperatura e o tempo de armazenamento, o pH, a fonte do amido, a presença de outros componentes, como lipídios, eletrólitos e açúcares e as condições do processo. Além disso, a repetição de ciclos de congelamento e degelo aceleram o processo. A retrogradação tem influência direta sobre a textura, aceitabilidade e digestibilidade dos alimentos que possuem amido. (DENARDIN, 2008).

Com o envelhecimento da pasta gelatinizada há uma forte interação entre as cadeias de amido gerando a expulsão da água do sistema e, este fenômeno recebe o nome de sinérese. Este processo ocorre com maior frequência durante o armazenamento e está relacionado com a interação entre as moléculas de amilose lixiviada e as cadeias de amilopectina; sendo assim, dependente do grau de retrogradação do amido. (POLESI, 2014; WANI, 2012).

A Figura 5 mostra o esquema da retrogradação e sinérese do amido.

Figura 5 - Esquema da retrogradação e sinérese.



Fonte: Denardin (2008).

### 3.7 AMIDO MODIFICADO

O amido *in natura*, quando extraído diretamente de plantas, sem alteração nenhuma, é denominado amido nativo. Na sua forma nativa o amido possui diversas aplicações em vários setores da indústria, como a têxtil, de papel, farmacêutica,

siderúrgica, plástica e alimentícia. Comercialmente, os amidos nativos mais utilizados são provindos de milho, trigo, arroz, batata, batata doce e mandioca. (APLEVICZ, DEMIATE, 2007; LEONEL, 2007).

Na indústria alimentícia o amido tem grande utilização em diversos tipos de produtos como agente espessante e gelificante. Porém sua utilização na forma nativa tem uso limitado. Sem modificações, os grânulos do amido se hidratam com facilidade, incham e rompem-se perdendo a viscosidade, que é uma característica muito desejada na indústria. (ALMEIDA, L., 2009; ALMEIDA, M., 2013).

Os amidos nativos, apesar de serem bons estabilizantes de textura e fazer a regulação em sistemas alimentícios, possuem baixa resistência ao cisalhamento, uma alta decomposição térmica e alta tendência a retrogradação, o que limita seu uso industrial. (ALMEIDA, 2013).

Nas últimas décadas, pesquisadores tem se esforçado em procurar novas fontes de amido nativo não convencional que proporcionem características específicas para uso industrial. As principais características desejadas são a gomificação, baixa tendência a retrogradação, pastas com boa formação de gel, aumento da estabilidade nos ciclos de descongelamento, além de transparência, solubilidade a frio. (ZHANG et al., 2005; SILVA et al., 2006).

Com o grande crescimento do mercado surgiu então, a necessidade de que a matéria prima atenda as especificações da indústria. A produção de amido modificado tem sido uma alternativa utilizada para superar as limitações do amido nativo, aumentando, por conseguinte, suas aplicações industriais. (SILVA et al., 2006).

As modificações do amido nativo aumentam suas propriedades funcionais, realçam ou inibem propriedades inerentes, como espessamento, poder aglutinante, incrementam a estabilidade, melhoram a palatabilidade, a gelificação, a dispersão, a turvação, adesão/ ou formação de filmes. (ALMEIDA, 2009; CEREDA, 2002).

A fabricação de amido modificado tem sido realizada através de vários métodos químicos, físicos, enzimáticos, ou ainda por processos combinados. (ALMEIDA, 2009).

A modificação química é a mais utilizada. Entretanto, as modificações físicas do amido também vêm ganhando um grande interesse dos fabricantes, especialmente para aplicação em alimentos, pois mesmo com as modificações, o

amido é considerado material natural de alta segurança alimentar e ainda não é limitado pela legislação quanto às quantidades utilizadas, sendo considerado como ingrediente. (ZAVAREZE et al., 2009).

Há diversas formas de modificações de amido, podendo destacar entre elas a pré-gelatinizados, anelamento (*annealing*), pirodextrinas e maltodextrinas, ácido-modificados, oxidados, fosfatados, ligação cruzada (*cross-linking*) e esterificados. Estes processos de modificação têm controle rigoroso das reações, o que faz o produto final apresentar características finais desejadas. (ALMEIDA, 2009; CEREDA, 2002).

Os tratamentos hidrotérmicos são modificações físicas que apenas alteram as propriedades físico-químicas do amido, não ocorrendo mudanças na estrutura molecular, gerando desta forma, um aumento na estabilidade térmica e redução na capacidade de retrogradação em alimentos enlatados e congelados apresentando vantagens em relação aos amidos nativos. (ALMEIDA, 2013).

O amido pré-gelatinizado é obtido através de tratamento hidrotérmico, pelo pré-tratamento em autoclaves ou *jet-cooking*, seguido de aquecimento da suspensão a temperaturas em torno de 100 a 160°C, processo que leva a total solubilização do amido, seguido por desidratação em *spray-dryer*, *drum-dryer* ou extrusora. Este processo confere ao amido a habilidade de formar gel a frio, o que significa que para adquirir viscosidade aos produtos o fabricante do alimento não precisa pré-cozinhar o amido. As propriedades funcionais e de viscosidade são as provindas do material-base original. O seu uso industrial está relacionado ao preparo de muitos alimentos instantâneos por apresentar maior miscibilidade em água e leite que os amidos nativos. Esse tipo de amido também tem aplicabilidade em produtos de panificação e confeitaria, sopas, cremes e sobremesas instantâneas. (SANTOS, 2012).

Outra modificação física é o chamado *annealing*, processo que afeta as propriedades funcionais do amido, tais como suas propriedades de pasta e térmicas. As temperaturas de gelatinização são aumentadas, enquanto a faixa de temperatura de gelatinização e a mudança de entalpia diminuem com o tratamento. Neste processo, o amido é mantido em temperaturas inferiores às de gelatinização em excesso de água, diminuindo o potencial de lixiviação da amilose e aumentando a temperatura de entalpia de gelatinização. (SANTOS, 2012; SERRANO, FRANCO, 2005)

As dextrinas são amidos modificados por hidrólise ácida a altas temperaturas (120 a 220°C), por via seca ou úmida, gerando ao amido maior solubilidade em água fria e insolubilidade em álcool, formação de soluções menos viscosas e géis mais duros quando submetidos a temperaturas mais baixa. Através de tratamento com calor e ácido, as moléculas de amido são hidrolisadas em pequenos fragmentos e, em seguida esses fragmentos podem se agrupar formando estruturas ramificadas. Essas dextrinas, tem custos operacionais mais baixos, menor carga de poluentes e menor consumo de água, o que torna o processo mais barato e ambientalmente melhor pela ausência de efluentes em seu produto final. (GALVIS, MORENO, OSPINA, 2007; FABRÍCIO, MÄHLMANN, 2014).

A hidrólise ácida gera uma variada gama de subprodutos, pois gera uma gama de subprodutos formados por fragmentos da molécula de amido, como as maltodextrinas, por exemplo, que são polímeros sacarídeos nutritivos, constituída por unidades D-glicose ligadas por cadeia  $\alpha(1-4)$ , obtidas através da hidrólise parcial do amido. Ao ocorrer a hidrólise total do amido obtêm-se como produto final monômeros de glicose. (COUTINHO, 2007; TOSONI, 2013).

Embora a modificação ácida ainda seja muito utilizada, por seu baixo custo, vem perdendo espaço para a modificação enzimática. As modificações enzimáticas são realizadas através de enzimas específicas, que reagem com o amido, gerando apenas um produto para cada tipo de enzima e condições de processo, ou seja, apresenta muitas vantagens, como a alto grau de pureza, bom rendimento, porém, ainda é um processo muito caro, tanto pelo valor das enzimas, quanto pelos equipamentos utilizados. (SEVERO; MORAES; RUIZ, 2010).

As modificações enzimáticas são reações que acontecem em condições brandas de temperatura e pH, com alta especificidade, o que reduz a geração de subprodutos não desejados e de resíduos durante o processo. As  $\alpha$ -amilases que faz parte do grupo das amilases, catalisam as reações de hidrólise das ligações glicosídicas  $\alpha-1,4$  presentes na molécula de amido de forma desordenada, liberando produtos de médio peso molecular, como glicose, maltose, entre outros (FERREIRA et al., 2013).

A acetilação é outra modificação química utilizada pela indústria de amido. Nesta modificação a introdução de grupos acetila interrompe a estrutura ordenada do amido nativo e interfere na reassociação das moléculas de amilose e

amilopectina no amido gelatinizado, diminuindo a temperatura de gelatinização, aumentando a solubilidade e melhorando a estabilidade. (TOSONI, 2013).

A acetilação é obtida pela esterificação do amido nativo com anidrido acético em meio aquoso na presença de um catalisador alcalino, que geralmente é o hidróxido de sódio. (TOSONI, 2013).

Outra modificação química é a oxidação que gera grupos carboxila ou carbonila através do rompimento dos anéis de glicose. Dependendo dos agentes modificadores utilizados conferem ao amido menor viscosidade, alta claridade e menor estabilidade as mesmas temperaturas do produto inicial. (CEREDA et al., 2003)

As reações de ligação cruzada também são uma importante modificação do amido, e tem por finalidade controlar a textura e conferir tolerância ao aquecimento, a acidez e a agitação mecânica. Essas características geram uma maior utilização em produtos industrializados e, ainda, prolongam a vida de prateleira. As ligações cruzadas reforçam as ligações de hidrogênio em posições aleatórias do grânulo inibindo seu intumescimento, aumentando o grau de polimerização. Os agentes mais frequentemente usados são o fosfato e o ácido adípico. (ALMEIDA, 2009).

Os amidos fosfatados são agrupados em duas classes: monoamido fosfato e diamido fosfato (amido com ligações cruzadas). O trimetafosfato de sódio e o tripolifosfato de sódio são utilizados para esterificar diferentes cadeias de amilose e/ou amilopectinas e produzir dupla ligação nestes amidos. A esterificação do amido tem alto grau de eficiência quando utilizado o trimetafosfato de sódio à alta temperatura com amidos semi-secos ou em temperaturas médias com amidos hidratados em pastas aquosas. Os amidos éster fosfatados com ligações cruzadas têm propriedades que são de grande interesse para a indústria alimentícia, pois tem maior resistência a gelatinização e maior estabilidade térmica de pasta. (ALMEIDA, 2009; SILVA, 2012).

### 3.8 AMIDO OXIDADO

A oxidação é uma das modificações química mais utilizadas pela indústria. O produto da oxidação adquire várias propriedades funcionais de interesse industrial, mantém a estrutura granular e a insolubilidade em água fria. Quando submetido a

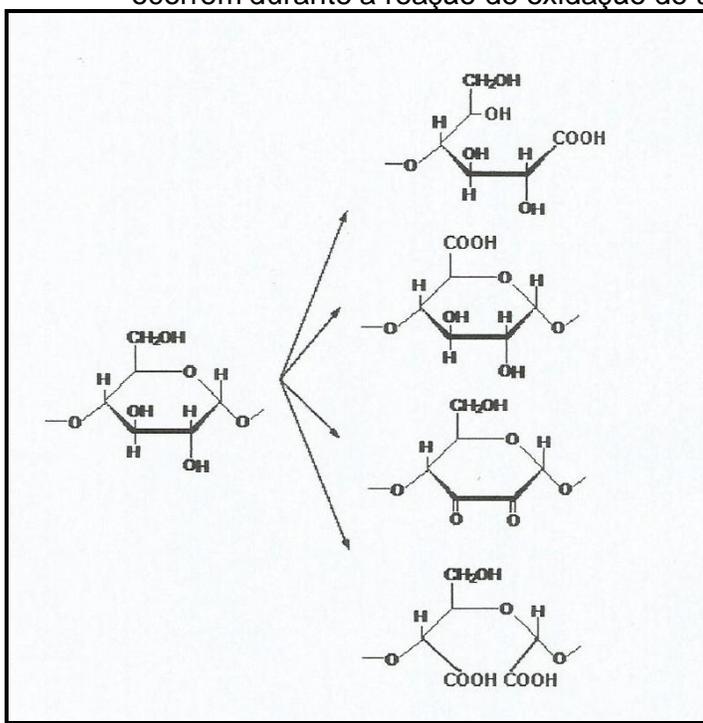
gelatinização mostra propriedades interessantes, como a capacidade de geração de pastas fluidas com alto teor de sólidos, elevada transparência e resistência à retrogradação. (APLEVICZ, DEMIATE, 2007; STRIOTO, 2012).

Após a secagem do gel de amido, os filmes formados por amidos oxidados são claros e firmes, o que o faz ter um bom uso na indústria de papel, na colagem superficial; na indústria têxtil, na engomagem dos fios; e como componentes em adesivos. (ALMEIDA, 2009; STRIOTO, 2012).

Para aplicação em indústria alimentícia, seu desempenho é bom quando são desejados baixa viscosidade, alto teor de sólidos, alta estabilidade e claridade, formação de filme e propriedade de retenção de água e textura cremosa. Isso confere grande uso na produção de recheios de pães, como coberturas de alimentos, agentes ligantes em produtos de confeitaria e como emulsificantes, balas de goma, sorvetes, sopas, conservas, doces pastosos, além de empanados de peixe e carne bovina. (ALMEIDA, 2009; STRIOTO, 2012).

Estas propriedades são adquiridas na oxidação do amido onde alguns grupos hidroxilas (hidroxilas dos carbonos nas posições dois, três e seis) presentes na molécula, são oxidados primeiramente a carbonila e, posteriormente, a grupos carboxila e como consequência, gera a hidrólise simultânea da ligação glicosídica e despolimerização parcial do amido. Uma maior quantidade de grupos carbonila e carboxila indica um maior grau de oxidação. Dependendo do agente oxidante e das condições de reação, podem preferencialmente ser introduzidos grupos carboxila, aldeído ou cetona nas macromoléculas constituintes do amido, como o esquema da Figura 6. (SHIRAI et al., 2007; STRIOTO, 2012).

Figura 6: Representação esquemática das principais reações que ocorrem durante a reação de oxidação do amido



Fonte: Pereira (2008)

A oxidação do amido pode ser realizada através de reações com vários agentes oxidantes. Os mais usados são o hipoclorito de sódio, o peróxido de hidrogênio, brometo, periodato, permanganato e persulfato de amônio. Entretanto, a oxidação por hipoclorito é o método mais comum para a produção de amido oxidado em escala industrial. (SANGSEETONG; TERMVEJSAYANON; SRIROTH, 2010).

A reação de oxidação por hipoclorito de sódio ocorre em meio alcalino. O pH influencia na formação de grupos carboxila, que é o fator essencial para as características finais desejadas do amido, como a estabilização da viscosidade da dispersão de amido e minimização da retrogradação. Os pH de reação podem variar de 8 a 11 dependendo das diferentes fontes de amido, e uma variação de pH em uma reação com a mesma fonte de amido pode gerar um produto com diferença estrutural considerável, devido a variação na oxidação final. (SANGSEETONG; LERTPANIT; SRIROTH, 2005).

A oxidação do amido por peróxido de hidrogênio já foi caracterizada, porém as variações das condições reacionais e a relação com os diferentes produtos de oxidação não foi completamente investigada. Além disso, não existem relatos sobre

o uso de condições de pH neutro por tratamento com peróxido de hidrogênio, o que pode reduzir a degradação do amido, por hidrólise, com a cisão da cadeia durante a oxidação. Em estudos anteriores, verificou-se que quando os grupos hidroxila do anel glicosídico foi oxidado a aldeído, ambas as propriedades mecânicas e hidrofobicidade de amido foram melhorados. Para facilitar a oxidação por peróxido de hidrogênio, utiliza-se catalizador metálico, porém há relatos que no produto final são encontrados resíduos tanto de peróxido de hidrogênio quanto do catalizador. (ZHANG et al., 2009).

O hipoclorito é um agente oxidante bem mais eficiente quando comparado com o peróxido de hidrogênio, porém leva a formação de produtos tóxicos derivados do cloro. Já o peróxido de hidrogênio, um agente oxidante alternativo, tem sido utilizado na prática comercial, em menor escala. Ao contrário do hipoclorito de sódio, o peróxido de hidrogênio não cria nenhum subproduto prejudicial, além de se decompor em oxigênio e água. (SANGSEETONG; TERMVEJSAYANON; SRIROTH, 2010).

Segundo o Departamento de Higiene Ambiental e Alimentar as pequenas concentrações de peróxido de hidrogênio ainda encontradas no produto final da oxidação não produz efeitos tóxicos devido à rápida decomposição química promovida pela enzima catalase das células intestinais quando ingerido. Relata-se que o peróxido de hidrogênio é instável ao entrar em contato com alguns tipos de alimentos e também após o cozimento destes. (APLEVICZ, DEMIATE, 2007; CEREDA, VILPOUX, 2003).

#### **4 METODOLOGIA**

O trabalho desenvolvido seguiu os preceitos do estudo exploratório, por meio de pesquisa bibliográfica, desenvolvida através de material já elaborado, constituído de livros, artigos científicos e teses. As bases de dados consultadas foram Scielo, Scopus, e revistas como Research Paper, e Jornais como Journal of Applied Polymer Science e Brazilian Archives of biology and Technology (GIL, 2008).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

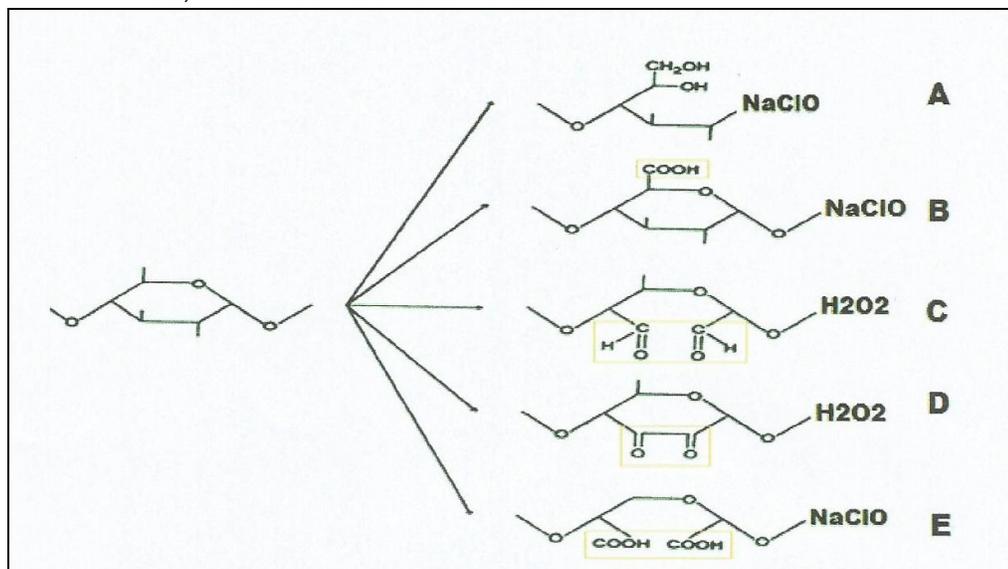
A oxidação do amido tem grande interesse industrial e conseqüentemente, muitos estudos são realizados. Os tratamentos além de oxidar os grupos hidroxilas em carbonilas e carboxilas provocam uma hidrólise oxidativa do amido reduzindo o tamanho das macromoléculas de amilose e amilopectina, provocando queda da viscosidade do gel; sendo que essa diminuição é maior em tratamentos mais severos. (SANGSEETHONG, LERTPHANICH, SRIROTH, 2005; SILVA et al.,2008; STRIOTO, 2012)

A presença de grupos carboxilas carregadas negativamente ocasiona a repulsão eletrostática que inibe a associação das moléculas. Os fenômenos de repulsão e hidrólise das moléculas do amido se manifestam em géis de baixa viscosidade em relação aos amidos nativos. (SANGSEETHONG, LERTPHANICH, SRIROTH, 2005; SRIROTH, 2005; RIBEIRO, 2006; PEREIRA, 2008; SILVA et al.,2008; STRIOTO, 2012; SANGSEETONG, TERMVEJSAYANON, SRIROTH, 2010).

No processo de oxidação ocorre a clivagem das moléculas ocasionando a despolimerização e ao mesmo tempo pode haver inclusão de grupos carbonila e carboxila, que evitam a retrogradação. Em oxidações com hipoclorito de sódio em meio alcalino, algumas hidroxilas são oxidadas preferencialmente a radicais carboxilas e uma pequena quantidade de radicais carbonila. A oxidação acontece aleatoriamente nos radicais terminais redutores (C-1) e não redutores (C-4) e nos radicais hidroxila dos carbonos C-2 e C-3, rompendo a ligação carbono-carbono, com formação de radicais aldeídos intermediários em ambos os carbonos, resultando em amido 2,3 di-carboxilado. (COLMAN, 2013).

A Figura 7 mostra um esquema das principais reações do amido com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio.

Figura 7: Reação do amido com NaOCl e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A grupo carboxila no C1; B grupo carboxila no C6; C dialdeído no C2 e C3; D dicetonas no C2 e C3; E dicarboxilas no C2 e C3.



Fonte: Pereira (2008)

Os mecanismos de reação de peróxido de hidrogênio com o amido são muito complexos e têm sido relatados através de uma reação em cadeia de radicais. Na presença de catalisador de metal, o peróxido de hidrogênio é rapidamente decomposto produzindo radical hidroxila (HO•). Este radical livre altamente reativo reage rapidamente com carboidratos abstraindo hidrogênio a partir de um grupo C-H no anel de glicose, formando um radical (R•CHOH); esse radical na presença de ácido ou base com catalisador sofre uma clivagem da ligação glicosídica pela formação de um grupo carbonila. Em condições alcalinas, hidratos de carbono com um grupo carbonila livre ou potencialmente livre poderia sofrer novas reações através de diversas vias; alguns dos quais pode se obter um grupo carboxila. (SANGSEETHONG; TERMVEJSAYANON; SRIROTH, 2010).

A maioria dos trabalhos publicados sobre a oxidação do amido estão relacionados com a oxidação por hipoclorito de sódio. (SANGSEETHONG, LERTPHANICH, SRIROTH, 2005; RIBEIRO, 2006; PEREIRA, 2008; SILVA et al., 2008; STRIOTO, 2012). Muitos relatos foram feitos afirmando que amidos extraídos de fontes tuberosas são mais facilmente oxidados que os amidos de cereais. (KUAKPETOON; WANG, 2001). Outra constatação é que a eficiência da oxidação por hipoclorito de sódio está diretamente ligada ao teor de amilose do

amido nativo que controla a reação de oxidação. (KUAKPETOON; WANG, 2006). Foi relatado ainda que a oxidação de amido com diferentes concentrações de hipoclorito de sódio tem produzido produtos oxidados com diferentes características de colagem. (SANGSEETHONG, SRIROTH, 2002; WANG, WANG, 2003).

A taxa de reação de oxidação, bem como o tipo e quantidade de grupos funcionais formados nas moléculas de amido durante a oxidação por hipoclorito é dependente do pH do meio reacional. (SANGSEETHONG, LERTPHANICH, SRIROTH, 2005; SANGSEETONG, TERMVEJSAYANON, SRIROTH, 2010).

Trabalhos sobre a oxidação de amido por peróxido de hidrogênio são muito raros na literatura. Nas pesquisas encontram-se relatos de que na oxidação da amilopectina com concentração elevada de peróxido de hidrogênio, há uma extensa degradação da amilopectina em pH superior a 7; entretanto em pH menor que 5 a oxidação é menor. Ainda há constatações de que os catalisadores metálicos, como cobre e ferro, exerçam grande influência sobre a oxidação de amido por peróxido de oxigênio. (APLEVICZ, DEMIATE, 2007; SHIRAI et al., 2007; SANGSEETONG, TERMVEJSAYANON, SRIROTH, 2010; STRIOTO, 2012; ZHANG et al., 2012).

Para a oxidação por peróxido de oxigênio, ao se analisar os valores de viscosidade máxima nos diferentes pHs, à medida que o pH aumenta os picos de viscosidade diminuem (DEMIATE et al., 2005). Em alguns casos, em pH 7,0, não é possível detectar qualquer viscosidade durante a análise, pois a pasta de amido mostra-se muito fluida devido ao aparecimento de cargas negativas (carboxilas); tornando-se um polieletrólito em pH mais elevado pelas interações entre as cargas. (SILVA et al., 2008).

Nas reações de oxidação de amido de milho e mandioca com hipoclorito de sódio, as concentrações de grupos carbonila e carboxila foram sempre maiores do que as do amido nativo. A maior formação de grupo carbonila foi encontrada a pH 7 e diminuiu à medida que aumentou o pH da reação. A quantidade máxima de grupos carboxila foi obtida a um pH de reação de 8 e 9; sendo que, nestes valores a taxa da formação do grupo carboxila foi muito rápido. Por outro lado, reações em pH 10 e 11, a quantidade de grupo carboxila aumentou gradualmente. (SANGSEETONG; TERMVEJSAYANON; SRIROTH, 2010)

Estudos demonstraram que em pH 9 a oxidação com hipoclorito de sódio foi extensivamente específico para as posições C2 e C3 causando clivagem da ligação

entre estes dois átomos de carbono e, os grupos carboxila foram formadas nessas. A presença do grupo carbonila no C2 ou C3 de unidades de glicose enfraqueceria o vínculo na posição C1 ocorrendo a despolimerização. (SANGSEETHONG; LERTPHANICH; SRIROTH, 2005).

Verificou-se que os amidos de mandioca oxidados com hipoclorito de sódio apresentaram menores valores de viscosidade do que os amidos de milho, sugerindo que o amido de mandioca é mais susceptível a esses tratamentos oxidante por apresentarem maiores concentrações finais de grupos carboxilas. Também constatou-se que a concentração de reagente influencia o processo oxidativo, ou seja, a medida que aumenta a concentração de hipoclorito de sódio aumenta os grupos carboxilas. (STRIOTO, 2012).

Observou-se que os amidos de milho e mandioca oxidados com peróxido de hidrogênio apresentaram baixos teores de grupos carboxilas, em relação aos oxidados com hipoclorito de sódio. Isso acontece porque o peróxido de hidrogênio privilegia a oxidação dos grupos hidroxilas para grupos carbonilas e não para grupos carbonilas. (STRIOTO, 2012). Consequentemente, menores valores de viscosidade aparente são encontrados nos amidos oxidados por hipoclorito de sódio em relação ao tratamento com peróxido de hidrogênio, comportamento que pode estar relacionado o maior teor de grupos carboxilas; que também indicam uma maior degradação por hidrólise oxidativa do amido. (FABRÍCIO; MÄHLMANN, 2014).

A formação de grupos carboxila é diretamente afetada pela concentração de amilose, então, para amidos com altos teores de amilose é necessária uma oxidação mais intensa para se conseguir uma dispersão estável. Também foi estudado que as variações de tamanhos, formas e estruturas moleculares dos grânulos podem afetar a oxidação com o peróxido de hidrogênio. (KUAKPETOON; WANG, 2001).

Finalmente, constatou-se que as modificações realizadas pela oxidação do amido obtêm potenciais aplicações na indústria de alimentos, papel, têxteis, roupa de acabamento e plásticos. O amido oxidado foi reportado ter excelentes propriedades de formação de película, e a sua utilização pode melhorar a resistência e capacidade de impressão de papel. (KUAKPETOON, WANG, 2001; SANGSEETHONG, TERMVEJSAYANON, SRIROTH, 2010; ZHANG et al., 2012).

## 6 CONCLUSÃO

Os tratamentos oxidativos com peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio causaram nos amidos de mandioca e milho formação de grupos carbonilas, diminuição da viscosidade aparente, característico de um processo de degradação oxidativa. As reações de oxidação são dependentes da concentração do oxidante e do pH.

A reação com hipoclorito de sódio oxidou de forma mais eficiente pois foram constatadas maiores concentrações de carboxila, e menor viscosidade aparente quando relacionado com o peróxido de hidrogênio.

Na comparação entre a oxidação entre os amidos de milho e de mandioca, conclui-se que o amido de mandioca é mais oxidado que o de milho.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, L. F. Amidos: fontes, estruturas e propriedades funcionais. **Aditivos Ingredientes**, São Paulo, n. 63, p. 27-37, 2009. Disponível em: <[http://www.insumos.com.br/aditivos\\_e\\_ingredientes/materias/124.pdf](http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/124.pdf)>. Acesso em: 20 set. 2014.
- ALMEIDA, M. C. B. M. **Estudo para fins industriais das propriedades funcionais do amido nativo e modificado hidrotermicamente, provenientes de banana verde, variedade 'prata'**. 2013. 112 f. Dissertação (Mestrado em Sistemas Agroindustriais) - Programa de Pós-Graduação em Sistemas Agroindustriais, Universidade Federal de Campina Grande, Pombal, PB, 2013.
- APLEVICZ, K. S., DEMIATE, I. M., Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilização em produtos panificados. **Revista de Ciências Tecnológicas e Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 3, p. 478-484, jul./set. 2007.
- BELLO-PÉREZ, L. A., -MONTEALVO, M. G.M., ACEVEDO, E.A., Almidón: definición, estructura y propiedades. In: LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. **Carboidratos en alimentos regionales iberoamericanos**. São Paulo. Cap 1 p 23-26, 2006.
- BENINCA, C., et al. The thermal, rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 552, p. 65-69, jan. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603112005151>>. Acesso em: 17 out. 2014.
- BLAMIRE, J., Polysaccharides. **Bio dot edu**. 2004 Disponível em <[http://www.brooklyn.cuny.edu/bc/ahp/LAD/C4c/C4c\\_polysaccharides.html](http://www.brooklyn.cuny.edu/bc/ahp/LAD/C4c/C4c_polysaccharides.html)> Acesso em 21 out. 2014.
- CEREDA, M. P. **Propriedades gerais do amido. Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. v. 1.
- CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. v. 4.
- CONTO, L. C., **Extração, caracterização e modificação química por oxidação de amido de pinhão (Araucaria angustifolia)**. 2009. 129 f, Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2009.
- CORRADINI, E. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 15, n. 04, p. 268-273, 2005.

COUTINHO, A. P. C., **Produção e caracterização de maltodextrinas a partir de amidos de mandioca e batata-doce**. 2007. 137 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2007.

DAIUTO E.R., CEREDA M.P. Influência da granulometria de grânulos de amido sobre a densidade aparente de extratos atomizados. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, Araraquara, v. 27, n. 1, p.51-56, 2006.  
Disponível em: <[http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/Cien\\_Farm/article/viewFile/360/345](http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/Cien_Farm/article/viewFile/360/345)>. Acesso em: 15 out. 2014.

DEMIATE, I. M. et al. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra, v. 42, n. 2, p.149-158, 2000.

DENARDIN, C. C. **Influência do teor de amilose e beneficiamento do arroz na resposta biológica de ratos**. 2008. 162 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2008. Disponível em: <[http://cascavel.cpd.ufsm.br/tede/tde\\_arquivos/22/TDE-2008-04-11T142856Z-1454/Publico/CRISTIANEDENARDIN.pdf](http://cascavel.cpd.ufsm.br/tede/tde_arquivos/22/TDE-2008-04-11T142856Z-1454/Publico/CRISTIANEDENARDIN.pdf)>. Acesso em: 27 set. 2014.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Starch granules structure and its regards with physicochemical properties. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945-954, 2009.

FABRÍCIO, R. F.; MÄHLMANN, C. M. Desenvolvimento de adesivo à base de amido de milho e de mandioca. **Tecno-Lógica**, Santa Cruz do Sul, v. 18, n. 1, p. 1-12, jan./jun. 2014.

FERREIRA, S. M. et al. Produção de açúcares redutores por hidrólise ácida e enzimática de farinha de arroz. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.15, n.4, p.383-390, 2013.

GALVIS, J. A.; MORENO, F. L.; OSPINA, G. B. Estudio de una nueva técnica e implementación de una línea piloto de proceso para la obtención de dextrinas a partir de almidón de yuca. **Revista ingeniería e investigación**, Bogotá, Colômbia, v. 27, n. 2, p. 26-33, 2007.

GIL, A.C. **Métodos e técnicas de pesquisa social**. 6. ed. São Paulo: Atlas, 2008.

HEBEISH, A. et al. Ultra-microstructural features of perborate oxidized starch. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, US, v.131, n. 8, p 110-118. ,2014.

HERNANDEZ M. M. et al. Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados em Yucatán, México. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 718-726, 2008.

KUAKPETOON, D., WANG, Y. J., Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. **Starch-Stärke**, Weinheim. v.53,n.5, p 211-218, 2001.

KUAKPETOON, D., WANG, Y. J., Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content. **Carbohydrate Research**, Amsterdam. v.341, n11,p 1896-1915, 2006.

LEONEL, M. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. **Revista de Ciências Tecnológicas e Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 3, p 80-87, 2007.

LIMA, N. Frutose. **Carboidratos Farm Fametro**, 2013. Disponível em: <<http://carboidratosfarmfametro.blogspot.com.br/>>. Acesso em: 14 nov. 2014.

LINDEBOOM, N.; CHANG, P. R.; TYLER, R. T. Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: a review. **Starch-Stärke**, Weinheim, v. 56, n. 1, p. 89-99, 2004.

MUHRBECK, P., ELIASSON, A. C., SALOMONSSON, A. C., Physical characterization of bromine oxidised potato starch. **Starch-Stärke**, Weinheim 42(11), 418-420, 1990.

POLESI, L. F. **Amido resistente: aplicações e métodos de produção**. B CEPPA, v. 29, n. 2, p. 211-222, 2011.

POLESI, L.F., **Amido resistente obtido a partir de amido de leguminosas e de seus hidrolisados**. Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade de São Paulo, Escola Superior de agricultura "Luiz de Queiroz". Piracicaba, Brasil, 2009.

POLESI, L.F., **Propriedades físico-químicas, nutricionais e sensoriais de grãos de amido de arroz submetidos à radiação gama**. Tese apresentada ao centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências, Piracicaba, 2014.

SANGSEETHONG, K., LERTPANIT, S., & SRIROTH, K., Hypochlorite oxidation of cassava starch. **Starch-Starke**, Weinheim, v 58, n2, p 53-54, 2005.

SANGSEETHONG, K., SRIROTH, K., Effect of hypochlorite levels on the modification of cassava starch. **Zywnosc Technologia** ,Jakosc, v 9, p 191–197, 2002.

SANGSEETHONG, K., TERMVEJSAYANON, N., & SRIROTH, K., Characterization of physicochemical properties of hypochlorite-and peroxide-oxidized cassava starches. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra, v82, n 2, p 446-453, 2010.

SANTOS, T. P. R., **Produção de amido modificado de mandioca com propriedade de expansão**, 2012.

SERRANO, P. O., FRANCO, C. M. L., Annealing and Enzymatic Hydrolysis of Cassava Starch., **Brazil Journal of Food Technology**., v.8, n.3, p. 220-232, jul./set. 2005.

SEVERO, M. G.; MORAES, K.; RUIZ, W. A. Modificação enzimática da farinha de arroz visando a produção de amido resistente. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n.2, p. 345-350, 2010.

SHIRAI, M. A., HAAS, Â., FERREIRA, G. F., MATSUGUMA, L. S., FRANCO, C. M. L., & DEMIATE, I. M., Características físico-químicas e utilização em alimentos de amidos modificados por tratamento oxidativo. **Revista de Ciências Tecnológicas e Alimentos**, Campinas, v 27n 2, p 239-247, 2007.

SILVA, G.O. et al., Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Revista de Ciências Tecnológicas e Alimentos**, Campinas, v.26, n.1, p. 188-197, 2006.

WALTER, M, SILVA, L. P., EMANUELLI, T., Amido resistente: características físico-químicas, propriedades fisiológicas e metodologias de quantificação. **Ciência rural**, Santa Maria, v.35, n.4, p.974-980, 2005.

SINGH, J.; SINGH, N. Studies on the morphological, thermal and rheological properties of starch separated from some Indian potato cultivars. **Food Chemistry**, London. v. 75, n. 1, p. 67-77, 2001.

SINGH, N., et al., Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, London. v.81, n.2, p. 219-231,2003.

STRIOTO, S. H. G. Oxidação dos Amidos de Milho e Mandioca com Hipoclorito de Sódio e Peroxido de Hidrogênio: Propriedade e Aplicação em Batata Frita. **In Sicite** 2012.

SWEEDMAN, M. C.; TIZZOTTI, M. J.; SCHAFER, C.; GILBERT, R. G. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra, v. 92, p. 905-920, 2013.

TAKIZAWA, F. F., SILVA, G. D. O. D., 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.

TOSONI, S. F.; RODRIGUES, V. C. **Características físico-químicas e antioxidantes de própolis microencapsulada com diferentes tipos de materiais encapsulantes**. Trabalho de conclusão de curso da Universidade Tecnológica Federal do Paraná Coordenação de Tecnologia e Engenharia de Alimentos Curso Superior de Tecnologia de Alimentos Campus Campo Mourão, Paraná, Brasil, 2013.

WALTER, M., SILVA, L. P., EMANUELLI, T., Amido resistente: características físico-químicas, propriedades fisiológicas e metodologias de quantificação. **Ciência Rural**, vol.35, n.4, p. 974-980, 2005.

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

WANI, A.A. et al., Rice starch diversity: effects on structural, morphological, thermal, and physicochemical properties – A review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Hoboken, v. 11, n. 5, p. 417-436, 2012.

WISCHMANN, B.; BLENNOW A.; MADSEN, F.; JORGENSEN, K.; POULSEN P.; BANDSOLM, O. Functional characterization of potato starch modified by specific in planta alteration of the amylopectin branching and phosphate substitution. **Food Hydrocolloids**. v. 19, p. 1016-1024, 2005.

ZAVAREZE, E.R.; EL HALAL, S.L.M.; PEREIRA, J.M.; RADÜNZ, A.L.; ELIAS, M.C.; DIAS, A.R.G. Caracterização química e rendimento de extração de amido de arroz com diferentes teores de amilose. **Brazil Journal of Food Technology**, v 5, p 24-30, 2009.

ZHANG, P.; WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J.; HAMAKER, B. Banana starch: production physicochemical properties and digestibility. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra. v. 59, p.443-58, 2005.

ZHANG, S. D., ZHANG, Y. R., WANG, X. L., & WANG, Y. Z., High carbonyl content oxidized starch prepared by hydrogen peroxide and its thermoplastic application. **Starch-Stärke**, Weinheim, v 61n 11, p 646-655, 2009.

ZHANG, Y. R., WANG, X. L., ZHAO, G. M., & WANG, Y. Z., Preparation and properties of oxidized starch with high degree of oxidation. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra, v 87 n 4 , p 2554-2562, 2012.

ZHANG, Y. R., ZHANG, S. D., WANG, X. L., CHEN, R. Y., WANG, Y. Z., Effect of carbonyl content on the properties of thermoplastic oxidized starch. **Carbohydrate Polymers**, Barking, Inglaterra, v 78 n 1, p 157-16, 2009.