**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Tratamento térmico dos amidos de batata-doce (*Ipomoea batatas* L.) e
de mandioquinha-salsa (*Arracaccia xanthorrhiza*.) sob baixa umidade
em microondas**

Maria Flávia Vaz Gonçalves

Dissertação apresentada para obtenção do título
de Mestre em Ciências. Área de concentração:
Ciência e Tecnologia de Alimentos

**Piracicaba
2007**

Maria Flávia Vaz Gonçalves
Engenheira de Alimentos

**Tratamento térmico dos amidos de batata-doce (*Ipomoea batatas* L.) e de
mandioquinha-salsa (*Arracaccia xanthorrhiza*.) sob baixa umidade
em microondas**

Orientadora:
Prof^a. Dra. **SILENE BRUDER SILVEIRA
SARMENTO**

Dissertação apresentada para obtenção do título
de Mestre em Ciências. Área de concentração:
Ciência e Tecnologia de Alimentos

**Piracicaba
2007**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Gonçalves, Maria Flávia Vaz

Tratamento térmico dos amidos de batata-doce (*Ipomoea batatas* L.) e de
mandioquinha-salsa (*Arracaccia xanthorrhiza*.) sob baixa umidade em microondas /
Maria Flávia Vaz Gonçalves. - - Piracicaba, 2007.
91 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2007.
Bibliografia.

1. Amido – Tratamento térmico
2. Batata-doce
3. Forno de microondas
4. Mandioquinha-salsa I. Título

CDD 664.2

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”

Dedico esse trabalho à minha família, em especial aos meus pais, José Carlos e Maria José, que sempre me apoiaram. Ao meu noivo Marcelo, pela compreensão e auxílio durante esses anos.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar sempre ao meu lado, me iluminando, me guiando e me dando forças nos momentos de dificuldades.

Aos meus pais, pela educação oferecida, por permitirem a realização de mais essa etapa dos meus estudos e por acreditarem no meu trabalho.

Ao meu noivo Marcelo Lelo, pelo companheirismo, amor e incentivo.

Aos meus irmãos, Carolina, Fernanda e Júnior pela amizade e apoio.

Ao meu irmão Júnior e ao Marcelo pelo auxílio prestado com os conhecimentos de informática.

À Prof.^a Dr^a Silene Bruder Silveira Sarmento pelo exemplo, orientação, amizade, compreensão, paciência e confiança.

À FAPESP (Proc. 05/57840-4) pela concessão da bolsa de mestrado.

À Carlota Boralli dos Anjos pela ajuda na realização das análises no laboratório, pela amizade e por me proporcionar momentos de alegria, que ficarão guardados para sempre.

À Natália Marquezini pela grande força, amizade e companheirismo durante o desenvolver desse trabalho.

Aos meus amigos de laboratório Ana Carolina, Manoel e Luís pelos bons momentos compartilhados e pelas ajudas nessa caminhada.

À Sônia Maria Nalesso Marangoni Montes e Renato Agnelo, pelo fornecimento das matérias-primas.

Às professoras Dra. Marília Oetterer e Dra. Solange Brazaca, pelo apoio e confiança em mim depositados.

Ao Prof. Dr. Francisco José Krug e a técnica Iolanda A. Rufini, por disponibilizar o laboratório de Química Analítica, do CENA/USP e pela confiança ao utilizar o microondas.

Ao Prof. Dr. Érico Flores do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria, pelos testes realizados no microondas.

As bibliotecárias Beatriz Helena Giongo e Silvia Maria Zinsly, pela correção da

dissertação.

Ao Prof. Dr. Carlos Tadeu dos Santos Dias, pela realização das análises estatísticas.

Ao Prof. Dr. Severino Matias de Alencar, pelas dúvidas tiradas e sugestões oferecidas.

Ao desenhista Luiz Carlos Rodrigues, da ESALQ/USP, pelos desenhos.

À ESALQ/USP/LAN por disponibilizar suas instalações e equipamentos.

À minha amiga de graduação Aline Scatolin, pelas ajudas prestadas com os gráficos no excel.

A todas as minhas amigas do curso de pós-graduação, pela amizade, apoio e ajuda nos momentos difíceis.

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

SUMÁRIO

RESUMO.....	08
ABSTRACT.....	10
LISTA DE FIGURAS.....	12
LISTA DE TABELAS.....	15
1 INTRODUÇÃO.....	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 As culturas da batata–doce e da mandioquinha–salsa.....	19
2.2 O amido.....	20
2.3 Gelatinização do amido.....	25
2.4 Gelificação e retrogradação do amido.....	27
2.5 Fator de expansão dos grânulos.....	28
2.6 Cristalinidade dos grânulos.....	29
2.7 Digestibilidade enzimática dos grânulos.....	30
2.8 Tratamento com calor em baixa umidade	32
2.9 As microondas.....	35
2.10 O tratamento térmico do amido por microondas.....	36
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	39
3.1 Material.....	39
3.2 Metodologia.....	40
3.2.1 Extração dos amidos.....	40
3.2.2 Composição dos amidos extraídos.....	40
3.2.3 Tratamento dos amidos com calor em baixa umidade.....	41

3.2.4 Avaliação dos amidos tratados e não tratados por TTBU.....	44
3.2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	44
3.2.4.2 Teor de amilose.....	44
3.2.4.3 Difração de raio-x dos grânulos.....	45
3.2.4.4 Digestibilidade enzimática.....	45
3.2.4.5 Fator de expansão dos grânulos.....	45
3.2.4.6 Propriedades das pastas de amidos.....	46
3.2.4.8 Análise estatística.....	48
4 RESULTADOS OBTIDOS.....	49
4.1 Composição dos amidos naturais e modificados.....	50
4.2 Teor de amilose.....	51
4.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	53
4.4 Difração de raio-x.....	57
4.5 Digestibilidade enzimática.....	62
4.6 Fator de expansão dos grânulos.....	67
4.7 Propriedades de pasta dos amidos.....	71
5 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	77
6 CONCLUSÕES.....	79
REFERÊNCIAS.....	80

RESUMO

Tratamento térmico dos amidos de batata-doce (*Ipomoea batatas* L.) e de mandioquinha-salsa (*Arracaccia xanthorrhiza*) sob baixa umidade em microondas

O tratamento térmico sob baixa umidade (TTBU) induz modificações estruturais nos grânulos de amido, com conseqüente modificação de propriedades como a digestibilidade enzimática e as propriedades de pasta. O TTBU clássico é realizado em fornos convencionais a ar e é bastante moroso. Recentemente melhorias têm sido propostas ao método, visando satisfazer aos requerimentos práticos para a aplicação em escala industrial. A aplicação de microondas em diversos setores vem crescendo e tem como vantagens a economia de espaço e tempo, devido ao tipo e eficiência da energia. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do TTBU realizado em forno microondas sobre as propriedades estruturais e funcionais de amidos de batata-doce e de mandioquinha-salsa e compará-las com as propriedades desses mesmos amidos tratados pelo método convencional. Os amidos foram extraídos dessas tuberosas e submetidos à modificação física, nas umidades de 25 e 35%, em forno convencional (90°C/16horas) e em microondas (35 a 90°C/1 hora). Os amidos tratados foram avaliados quanto à composição macromolecular (amilose), aparência superficial do grânulo por microscopia eletrônica de varredura (MEV), cristalinidade (raio-x), digestibilidade enzimática (α -amilase pancreática de suíno), fator de expansão e propriedades de pasta (RVA). O TTBU não alterou a aparência superficial dos amidos ao microscópio. Após a modificação física, o teor de amilose do amido de batata-doce tratado no microondas não se diferenciou do amido natural, porém apresentou menor teor do que o amido tratado em forno em ambas as umidades. O amido de mandioquinha-salsa tratado em forno convencional permaneceu com o mesmo teor do amido natural, já o tratamento por microondas aumentou o teor de amilose. O TTBU aumentou a suscetibilidade enzimática dos grânulos, sendo o amido de batata-doce o mais suscetível à ação da enzima pelo tratamento em forno e o amido de mandioquinha-salsa pelo microondas. A umidade das amostras pareceu afetar mais que o tipo de tratamento térmico. Sob maior umidade, os amidos tiveram maior aumento da suscetibilidade enzimática. Embora tenham ocorrido alterações nos difratogramas de raio-x mais ou menos intensas em função dos tratamentos, os padrões de cristalinidade dos amidos de batata-doce (C_B) e de mandioquinha-salsa (B) permaneceram inalterados após os tratamentos sob quaisquer das condições estudadas. Os grânulos de amido das tuberosas tratados por TTBU apresentaram redução do fator de expansão. A expansão foi menor no forno convencional do que no microondas. O tratamento térmico alterou as propriedades de pasta dos amidos, aumentando, de um modo geral, a temperatura de pasta, o tempo de pico, a viscosidade final e a tendência à retrogradação e diminuindo o pico de viscosidade e a quebra. As alterações conferidas pelo TTBU foram variáveis com o tipo de tratamento

térmico, o teor de umidade e com a fonte de amido. Considerando que a qualidade de um amido é definida em função de sua finalidade de uso, pode-se optar dentre os tratamentos estudados, a intensidade de modificação desejada para o mesmo.

Palavras-chave: Modificação física; Tratamento térmico sob baixa umidade; Microondas; Batata-doce; Mandioquinha-salsa

ABSTRACT

Heat moisture treatment of sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) and peruvian carrot (*Arracaccia xanthorrhiza*) starches in microwave oven

The heat moisture treatment (HMT) induces structural modifications on the granules of starch with consequent modification of properties such as the enzymatic digestibility as well as the paste properties. The classic HMT is run in air conventional ovens and is very slow. Recently improvements have been proposed to the method by aiming to satisfy the practical requirements for the application in industrial scale. The application of the microwave in several sectors has been growing and presents as advantages the economy of room and time due to the type and efficiency of the energy. In this way, the objective of this work has been to evaluate the effect of the HMT made in microwave on the structural and functional properties of the sweet potato and peruvian carrot starches and compare them to the properties of the same starches treated by the conventional method. The starches have been extracted from these tuberoses and when at 25 and 35% moisture, submitted to physical modification in conventional oven (90°C/16 hours) and in microwave oven (35 to 90°C/1 hours). The treated starches have been evaluated regarding their macromolecular (amylose), granules surface appearance by scanning electron microscope (SEM), crystallinity (x-rays), enzymatic digestibility (porcine pancreatic α -amylase), swelling factor and paste properties (RVA). The HMT has not changed the surface appearance of the starched through microscope. After the physical modification, the amylose content of the sweet potato starch treated in microwave oven has not been different from the natural starch, however presented less content than the starch treated in microwave oven at both moistures. The peruvian carrot starch treated in conventional oven remained with the same content of the natural starch, but the treatment in microwave has increased the amylose content. The HMT has increased the granules enzymatic susceptibility; the sweet potato starch is the most susceptible to the action of the enzyme by the treatment in oven and the peruvian carrot starch by the microwave oven. The moisture of the samples seemed to affect more than the type of heat treatment. Under higher moisture, the starches has had highest increase to enzymatic susceptibility. Although more or less intense alterations in the x-rays diffractograms have occurred due to the treatments, the crystallinity patterns of the sweet potato (Cb) and peruvian carrot (B) starches remained unchanged after the treatments under any of the studied conditions. The tuberoses granules starches treated by HMT have presented reduction on the swelling factor. The swelling has been lower in conventional oven than in microwaves. The heat treatment has changed the starches paste properties, in a general way, increasing the paste temperature, peak time, final viscosity and setback and decreasing the viscosity peak and breakdown. The alterations checked by the HMT have been variable according to the type of heat treatment, moisture content and source of starch. Considering that the

quality of a starch is defined in conformity with its use purpose, it can be chosen the type of treatment among the studied ones and the intensity of desired modification for the starch.

Keywords: Physical modification; Heat moisture treatment; Microwave; Sweet potato; Peruvian carrot

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Macromoléculas do amido. A) amilose e B) amilopectina.....	21
Figura 2 – Modelo de <i>clusters</i> da amilopectina.....	22
Figura 3 – Modelo da cristalinidade do amido que mostra o possível posicionamento e interações de vários componentes.....	24
Figura 4 - Alterações dos grânulos de amido em suspensão submetidos a processos térmicos.....	26
Figura 5 – Diagrama das difrações de raio x dos padrões A, B e C.....	30
Figura 6 – Ação da α -amilase sobre a amilose (a) e a amilopectina (b).....	32
Figura 7 - Aspecto visual da batata-doce, cultivar CNPH 792-3, utilizada como matéria-prima.....	39
Figura 8 - Aspecto da mandioquinha-salsa, cultivar Senador Amaral, utilizada como matéria-prima.....	40
Figura 9 - Fluxograma do processo de extração dos amidos de batata-doce e mandioquinha-salsa.....	42
Figura 10 - Processo TTBU aplicado aos amidos de batata- doce e mandioquinha-salsa.....	43
Figura 11 - Curva viscoamilográfica obtida pelo RVA, com identificação dos parâmetros avaliados.....	48

Figura 12 - Aspecto do amido de mandioquinha–salsa (35% de umidade) gelatinizado, submetido ao tratamento TTBU em forno convencional.....	49
Figura 13 - Fotomicrografias do amido de batata-doce em microscópio eletrônico de varredura. A) TTBU em forno com 25% de umidade; B) TTBU em forno com 35% de umidade; C) TTBU em microondas com 25% de umidade; D) TTBU em microondas com 35% de umidade.....	54
Figura 14 - Fotomicrografias do amido natural de batata-doce em microscópio eletrônico de varredura.....	55
Figura 15 - Fotomicrografias do amido de mandioquinha–salsa em microscópio eletrônico de varredura A) TTBU em forno com 25% de umidade; B) TTBU em microondas com 25% de umidade; C) TTBU em microondas com 35% de umidade e D) natural.....	56
Figura 16 - Difrátogramas de raio-x do amido de batata-doce natural e tratados por TTBU.....	57
Figura 17 – Difrátogramas de raio-x do amido de mandioquinha-salsa natural e tratados por TTBU.....	58
Figura 18 – Teores de açúcares redutores produzidos durante a digestão enzimática do amido de batata-doce natural e tratados por TTBU.....	63
Figura 19 – Teores de açúcares redutores produzidos durante a digestão enzimática do amido de mandioquinha-salsa natural e tratados por TTBU.....	65

Figura 20 - Fator de expansão do amido de batata-doce natural e tratado por TTBU em várias temperaturas.....	68
Figura 21 - Fator de expansão do amido de mandioquinha-salsa natural e tratado por TTBU em várias temperaturas.....	70
Figura 22 - Perfis de viscosidade (RVA) de suspensões (2,5g/25mL) de amidos de batata-doce, natural e modificados por TTBU.....	72
Figura 23 - Perfis de viscosidade (RVA) de suspensões (2,5g/25mL) de amidos de mandioquinha-salsa, natural e modificados por TTBU.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Temperatura (°C) durante o tratamento térmico dos amidos de batata-doce e mandioquinha-salsa no forno de microondas.....	41
Tabela 2 - Parâmetros do Rapid Visco Analyser utilizados para determinação das propriedades de pasta dos amidos.....	47
Tabela 3 - Composição físico-química dos amidos naturais de batata – doce e mandioquinha-salsa.....	50
Tabela 4 - Teores médios de umidade dos amidos de batata-doce e mandioquinha-salsa tratados por TTBU.....	51
Tabela 5 – Teores médios de amilose dos amidos de batata-doce e mandioquinha-salsa naturais e tratados por TTBU.....	52
Tabela 6 – Intensidade média dos picos dos difratogramas de raio-x dos amidos de batata-doce natural e modificados fisicamente por TTBU.....	59
Tabela 7 - Intensidade média dos picos dos difratogramas de raio-x dos amidos de mandioquinha-salsa natural e modificados fisicamente por TTBU.....	60
Tabela 8 – Teores médios de açúcares redutores (mg de açúcar redutor/ mL) produzidos durante a digestão enzimática do amido de batata-doce natural e tratados por TTBU em diferentes condições.....	62

Tabela 9 – Teores médios de açúcares redutores (mg de açúcar redutor/mL) produzidos durante a digestão enzimática do amido de mandioquinha-salsa natural e tratados por TTBU nos intervalos de tempo em diferentes condições.....	65
Tabela 10 – Valores médios de fator de expansão dos grânulos de batata-doce nas temperaturas de 50, 60, 70, 80 e 90°C.....	67
Tabela 11 – Valores médios de fator de expansão dos grânulos de mandioquinha-salsa nas temperaturas de 50, 60, 70, 80 e 90°C.....	69
Tabela 12 - Propriedades de pasta (2,5g/25mL de água) dos amidos de batata-doce natural e modificados por TTBU.....	74
Tabela 13 - Propriedades de pasta (2,5g/25mL de água) dos amidos de mandioquinha-salsa natural e modificados por TTBU.....	75

1 INTRODUÇÃO

O amido é o principal carboidrato de reserva produzido pelas plantas e consumido pelo homem. O fato de ser armazenado em grânulos insolúveis em água e de ser facilmente extraível torna-o único na natureza, com ampla possibilidade de utilização diretamente na dieta humana ou na indústria alimentícia (CORDENUNSI, 2006).

As modernas indústrias de alimentos, o desenvolvimento de novos produtos e a necessidade de controle rigoroso da qualidade dos alimentos requerem amidos com propriedades específicas, e que sejam capazes de resistir às condições adversas do processamento. Sendo assim, os amidos regulares podem ser modificados, adquirindo maior estabilidade, melhoria das características reológicas das pastas, da textura dos géis e da retenção de água, entre outros.

Um modo de se alterar as propriedades dos amidos naturais para fins específicos consiste em submetê-los a tratamentos físicos ou químicos. Atualmente, tem-se dado mais ênfase aos métodos físicos, isto porque os mesmos oferecem novas funcionalidades ao amido sem, contudo, complicar o rótulo dos alimentos.

Dentre as modificações físicas atualmente praticadas em amidos estão a pré-gelatinização, o tratamento por calor sob baixa umidade (TTBU) e o *annealing* ou anelamento. Mais recentemente têm sido encontrados na literatura estudos sobre métodos físicos diferenciados, visando ampliar os tipos ou intensidade de modificação do amido como a radiação UV, plasma, pressão hidrostática e radiação microondas.

A aplicação de microondas no processamento de alimentos tem crescido devido ao fato desta energia ser considerada mais eficiente que a do processo de aquecimento convencional. A energia do microondas penetra o alimento e produz uma fonte de calor distribuída pelo volume devido a fricção molecular resultante da rotação dipolar dos solventes polares e da migração condutiva dos íons dissolvidos. A rotação dipolar é causada por variações nos campos elétricos e magnéticos dos componentes orgânicos (ALTON, 1998). A água, componente principal da maioria dos alimentos, é a principal fonte para as interações das microondas devido à sua natureza dipolar. O calor é gerado ao longo do material, resultando em taxas de aquecimento mais rápidas e

tempos de processamento mais curtos que o aquecimento convencional (FAKHOURI; RAMASWAMY, 1993). Outras vantagens incluem a economia de espaço e a eficiência da energia, uma vez que a maior parte da energia eletro-magnética é convertida em calor (MERMELSTEIN, 1997).

O TTBU é um processo no qual o amido é submetido a baixos teores de umidade (insuficiente para haver gelatinização) e temperaturas superiores às aquelas de gelatinização. O tratamento induz modificações estruturais nos grânulos, com conseqüente modificação de propriedades como digestibilidade enzimática, poder de inchamento, teor de amilose e propriedades de pasta.

A intensidade de modificação pelo TTBU varia com a origem botânica do amido, sendo mais efetivo nos de tuberosas que nos de leguminosas e cereais (JACOBS; DELCOUR, 1998).

O método clássico de aplicar o TTBU consiste em tratar os amidos em fornos a ar ou cozedores sob pressão por tempos prolongados (próximos de 16h). Mais recentemente foram propostas melhorias para o TTBU, visando evitar um dos problemas mais freqüentes, que é a produção de uma mistura de amido gelatinizado e não gelatinizado (HAGIWARA et al., 1992) e também satisfazer requerimentos práticos para aplicação em escala industrial. Dentre as propostas, a radiação microondas foi testada em amidos de mandioca e batata (LEWANDOWICZ; FORNAL; WALKOWSKI, 1997), de milho (STEVENSON; BISWAS; INGLETT, 2005) e de arroz (ANDERSON; GURAYA, 2005). O TTBU, além de alterar as propriedades do amido, proporcionou redução do tempo necessário para o tratamento.

Como existem tuberosas amiláceas tropicais pouco exploradas industrialmente, a extração e modificação dos amidos destas são de interesse. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do TTBU aplicado aos amidos de batata-doce e mandioquinha-salsa, utilizando-se o forno microondas, sobre suas propriedades estruturais e funcionais. Os resultados foram comparados com as propriedades desses mesmos amidos tratados pelo método convencional, em forno a ar quente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 As culturas da batata-doce e da mandioquinha-salsa

A batata-doce pertence à família das Convolvuláceas. Embora perene essa tuberosa é considerada anual, rústica, de fácil manutenção, de boa resistência à seca e ampla adaptação. Esta espécie apresenta a característica de armazenar reservas nutritivas em suas raízes, possuindo imenso potencial alimentício e industrial (MONTES et al., 2007). A batata-doce é um alimento de alto valor energético, ou seja, rico em carboidratos. A batata-doce é uma raiz originária da América Tropical. Na indústria, a batata-doce é matéria-prima para fabricação de álcool, amido, pães e doces (LANA et al., 2007).

Em comum a outras raízes e tubérculos a batata-doce contém alta umidade resultando em um índice relativamente baixo de matéria seca (30%). Aproximadamente 80 a 90% da matéria seca da batata doce (24 a 27% peso úmido) é composto de carboidrato, o qual é constituído principalmente de amido e açúcar, com uma pequena quantidade de pectina, hemicelulose e celulose. O local de crescimento da raiz é aparentemente um fator importante que influencia na concentração total de carboidrato e amido presente na raiz (WOOLFE, 2003).

Os grânulos de amido da batata-doce são compostos de moléculas de amilopectina e amilose, apresentando uma relação geralmente próxima de 3:1 ou 4:1, respectivamente. Estudos realizados nos Estados Unidos, Filipinas, Coréia e Porto Rico, citam que a batata-doce contém de 17,5 a 38% de amilose em diversas cultivares analisadas (WOOLFE, 2003).

A utilização do amido de batata-doce é primeiramente determinada pelas suas propriedades físico-químicas, as quais são afetadas principalmente pela relação amilose/amilopectina, estrutura molecular, tamanho do grânulo e constituintes inorgânicos do amido (KATAYAMA et al., 2002).

O mercado da mandioquinha-salsa é amplo nas Regiões Sudeste e Sul do Brasil, onde a cultura é extremamente compensatória. É crescente também a demanda de mandioquinha-salsa como matéria-prima para indústrias alimentícias na forma de

sopas, cremes, pré-cozidos, alimentos infantis (“papinhas”), fritas fatiadas tipo *chips* e purês. Com o processamento mínimo e a industrialização, abre-se uma nova oportunidade para o produto, a exportação, complicada para o produto *in natura* em razão da sua reduzida conservação pós – colheita (MADEIRA; SOUZA, 2007).

A mandioquinha–salsa faz parte do grupo dos alimentos energéticos, por ser rica em carboidratos. Dos carboidratos totais, cerca de 80% correspondem a amido e 6% a açúcares totais. O amido de mandioquinha-salsa contém baixos teores de amilopectina e ausência total de fatores antinutricionais, conferindo-lhe alta digestibilidade (BUENO, 2004; PEREIRA, 1997). De acordo com Pereira (1997) a mandioquinha–salsa contém em torno de 23% de amilose, grânulos arredondados variando de 5 a 27 μ m, limitada retrogradação e sinérese.

2.2 O amido

O amido é o principal carboidrato de reserva em todas as plantas superiores. Em seu estado nativo, o amido é insolúvel em água fria, apresentando grânulos parcialmente cristalinos e cuja morfologia, composição química e estrutura molecular são características de cada espécie em particular (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006).

O amido deve muito de sua funcionalidade às duas macromoléculas que o compõem, amilose e amilopectina, assim como à organização física das mesmas dentro da estrutura granular (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006). A amilose é um polímero essencialmente linear composto de D–glucopiranoses em ligações α -1,4 e algumas poucas ligações α -1,6 (Figura 1A), apresenta peso molecular médio menor que 0,5 milhão, forma filmes fortes e géis firmes (THOMAS; ATWELL, 1999). A amilose é capaz de interagir com o iodo que produz um complexo de inclusão helicoidal, tendo aproximadamente seis moléculas de glicose por giro, na qual a molécula de iodo está na cavidade central da hélice do polissacarídeo. Este complexo apresenta cor azul comum a absorção máxima das longitudes de onda de 620 a 680 nm. Baseado na quantidade de amilose, os amidos podem ser classificados em diferentes grupos: amidos cerosos, que contêm pequena quantidade de amilose (aproximadamente 1%), amidos normais, que contêm entre 17 a 24% de amilose e

amidos de alta amilose com 70% ou mais deste polímero (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006).

A amilopectina é uma macromolécula altamente ramificada, formada por unidades de D-glicose, ligadas em α -1,4 e com 4 a 6% de ligações α -1,6 nos pontos de ramificação entre as cadeias de glicose (Figura 1B), apresenta peso molecular de 50 a 500 milhões, forma filmes fracos e, quando em contato com solução de iodo, apresenta coloração avermelhada (CEREDA et al., 2001; THOMAS; ATWELL, 1999).

Figura 1 – Macromoléculas do amido. A) amilose e B) amilopectina

Fonte: Bello-Pérez; Montealvo; Acevedo (2006).

A maioria dos amidos contém 20-30% de amilose e 70-80% de amilopectina, razão que varia com a fonte botânica. O arranjo estrutural destas macromoléculas permite a formação de áreas cristalinas e amorfas nos grânulos. As áreas cristalinas mantêm a estrutura dos grânulos, controlam o seu comportamento na água e os tornam relativamente resistentes ao ataque enzimático e químico (BILIADERIS, 1991; CIACCO; CRUZ, 1982). A fase gel ou região amorfa, em contraste com a cristalina, é menos densa, mais suscetível às modificações químicas e enzimáticas e absorve água mais prontamente em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização (BILIADERIS, 1991).

O arranjo da amilose e da amilopectina nos grânulos leva à formação de zonas de deposição mais ou menos densas. A região onde se concentra a amilopectina é mais densa ou cristalina. Sendo mais compacta, dificulta a entrada de moléculas como as de água e enzimas, apresentando-se mais resistente ao processo de hidrólise (CEREDA et al., 2001).

Enquanto a estrutura da amilopectina hidratada parece arredondada, a da amilose mantém uma estrutura estabilizada pela água, de cadeia espiralada, em cujas voltas podem-se acomodar átomos de iodo, ou moléculas de monoglicerídios como monoesterato de glicerina ou outras cadeias carbônicas de 16 a 18 átomos, alterando consideravelmente as propriedades do amido (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

O tamanho e a forma do grânulo estão relacionados com a fonte botânica do amido isolado. Em geral, o tamanho do grânulo pode variar de menor que 1 μm até mais que 100 μm . Geralmente, o tamanho do grânulo se refere ao diâmetro médio do grânulo. Para isso é utilizada uma classificação de tamanho em grânulos grandes (>25 μm), médios (10-25 μm), pequenos (5-10 μm) e muito pequenos (<5 μm). O tamanho da partícula, inclusive a distribuição do tamanho, são algumas das características que fortemente influenciam nas propriedades funcionais do grânulo de amido. Em trabalhos anteriores se tem reportado que os grânulos menores têm um maior poder de expansão, menor solubilidade, maior capacidade de retenção de água e baixa suscetibilidade enzimática a α -amilase (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006). A Figura 3 esquematiza um modelo de cristalinidade do amido.

Figura 3 – Modelo da cristalinidade do amido que mostra o possível posicionamento e interações de vários componentes

Fonte: Blanshard (1987).

Segundo Lineback e Rasper (1988), o amido em solução aquosa, é birrefringente em luz polarizada e apresenta o modelo típico da cruz de Malta. O hilo, o ponto original de crescimento do grânulo, está no centro da cruz.

O amido extraído dos vegetais pode apresentar substâncias acompanhantes como lipídeos, proteínas e cinzas em sua composição. A quantidade desses

constituintes no amido depende da composição da planta e do modo de extração e purificação (PERONI, 2003). Tais substâncias influenciam diretamente nas propriedades físico-químicas, funcionais e no processo de modificação do amido (CEREDA et al., 2001; CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003). Embora estejam presentes em quantidades residuais, lipídeos e proteínas podem influenciar a gelificação e ter efeito drástico na alteração das características aromáticas do amido (THOMAS; ATWELL, 1999).

A utilização do amido depende, em grande parte, de suas propriedades coloidais. Quando uma dispersão de amido é aquecida, os grânulos absorvem água, incham e produzem pastas viscosas que, ao se resfriarem, formam géis. Essas propriedades dependem da origem do amido e determinam seu aproveitamento em um processamento específico (CIACCO; CRUZ, 1982). A interação entre moléculas de amido durante o aquecimento na presença de água induz modificações nas propriedades do amido, sendo estas dependentes da quantidade de água presente, da temperatura e tempo de tratamento (GOMES et al., 2004).

As modificações do amido nativo são feitas para proporcionar produtos amiláceos com as propriedades necessárias para usos específicos. As várias formas de se conseguir modificar os amidos nativos são de alterar uma ou mais das seguintes propriedades: temperatura de pasta, relação sólidos/viscosidade, resistência das pastas de amido à quebra de viscosidade por ácidos, calor e/ou agitação mecânica, tendência à retrogradação, caráter iônico e hidrofílico (SWINKELS, 1996).

2.3 Gelatinização do amido

A gelatinização do amido causa mudanças irreversíveis em suas propriedades, tais como o inchamento dos grânulos, perda da estrutura cristalina e solubilização do amido (SILVA, 2001). A Figura 4 esquematiza as alterações dos grânulos de amido em suspensão submetidos a processos térmicos.

Figura 4 - Alterações dos grânulos de amido em suspensão submetidos a processos térmicos

Fonte: Pereira (2004).

Para cada amido, tem-se uma faixa de temperatura de gelatinização característica, correspondente ao ponto de máxima viscosidade do amido. Esse intervalo de temperatura é medido a partir do início do desaparecimento das zonas cristalinas do grão até seu fim, e é visível em microscópio com luz polarizada (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

Quando o amido está presente em água fria, os grânulos se incham ligeiramente de 10 a 20% devido à difusão e absorção da água nas regiões amorfas, mas esse inchamento é um processo reversível ao serem desidratados. Contudo, quando os grânulos são aquecidos em água a temperaturas maiores, se alcança um ponto onde os grânulos inchados apresentam um fenômeno irreversível, perdendo a ordem estrutural (perda da birrefringência), que é devido à fusão dos cristais. Quando os grânulos continuam se expandindo, a amilose é lixiviada para a fase aquosa intergranular. Estas mudanças moleculares levam a um aumento significativo na viscosidade da amostra.

Em conjunto, a ruptura da estrutura granular, o inchamento devido à hidratação e a solubilização das moléculas de amido, mostram o término da gelatinização (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006; TESTER; MORRISON, 1990).

As propriedades de gelatinização dos amidos são relacionadas a uma variedade de fatores incluindo o tamanho, a proporção e o tipo de organização cristalina e a estrutura do grânulo do amido (NODA et al., 1998; LINDEBOOM, et al., 2004).

2.4 Gelificação e retrogradação do amido

Após a gelatinização ou formação de pasta, as moléculas de amilose têm uma forte tendência a associarem-se através da formação de pontes de hidrogênio com outras moléculas de amilose adjacentes, isto ocorre quando a solução se esfria ou se mantém por longo período de tempo. Ao esfriar, a dispersão de amido gelatinizado se converte em uma pasta viscoelástica turva ou em concentrações de amido suficientemente altas (>6% p/p) em um gel elástico e opaco. A amilose exsudada dos grânulos inchados forma uma rede, por associação das cadeias que rodeiam os grânulos gelatinizados. A gelificação do amido é determinante na qualidade de muitos processos alimentícios (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006).

A retrogradação é um fenômeno complexo e depende de muitos fatores como a fonte de amido, concentração de amido, condições de aquecimento e resfriamento, pH e presença de solutos como lipídeos e açúcares. Essa consiste de dois processos separados, o primeiro refere-se à gelificação das moléculas exsudadas dos grânulos de amilose durante a gelatinização e a segunda à recristalização da amilopectina (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006).

Durante a gelatinização e a retrogradação ocorrem mudanças nos grânulos de amido que são os principais determinantes do comportamento de pasta desses amidos, as quais têm sido medidas principalmente pelas mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de dispersões de amido usando equipamentos como o viscoamilógrafo Brabender ou Rápido Visco Analisador (RVA), que registram a alteração da viscosidade de um sistema amido-água, sob agitação, em relação à temperatura e tempo (CEREDA et al., 2001).

No viscoamilógrafo (RVA) durante a fase de temperatura constante (95°C) os grânulos começam a se quebrar e a solubilização dos polímeros continua. Neste ponto ocorre uma redução ou quebra na viscosidade. Durante a fase de resfriamento, polímeros de amilose e amilopectina solubilizados começam a se reassociar e outro aumento na viscosidade, conhecido como tendência à retrogradação é registrado (MATSUGUMA, 2006).

2.5 Fator de expansão dos grânulos

Quando o amido em presença de água é aquecido, os grânulos se incham e uma porção de amido se dissolve em um meio aquoso. O grau de inchamento e a quantidade de solúvel dependerão da espécie do amido e do tipo e magnitude da modificação. Para uma completa caracterização do amido, pode-se determinar o inchamento e a solubilidade em intervalos de 5°C durante a formação de pasta (60 – 95°C) (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006).

A expansão dos grânulos de amido acontece em decorrência da gelatinização do mesmo e influencia as propriedades da pasta e as propriedades reológicas do amido. O fator de expansão dos grânulos mede a água intragranular de uma suspensão de amido aquecida a uma determinada temperatura (TESTER; MORRISON, 1990).

A quantidade de vários tipos de estrutura está relacionada com a facilidade e o grau de inchamento do grânulo. Quando a temperatura de uma suspensão de amido supera a faixa de temperatura de gelatinização, as pontes de hidrogênio são rompidas, as moléculas de água se ligam com grupos hidroxila liberados e os grânulos continuam se expandindo. O grau de inchamento controla a eficiência de reações e a quantidade de substituições com reagentes (CEREDA et al., 2001).

O poder de expansão e a solubilidade dos grânulos evidenciam a magnitude da interação entre cadeias de amido nas áreas amorfas e cristalinas. Esta interação também é influenciada pelas taxas de amilose/amilopectina em termos de peso/distribuição molecular, nível e comprimento de ramificações e conformação (HOOVER, 2001).

Em revisão feita por Moorthy (2002) sobre propriedades de amido de raízes tropicais, são discutidos alguns fatores que interferem no volume de expansão destes

amidos: época de colheita, tratamentos e produtos químicos, conteúdo de amilose (alta quantidade reduz o poder de expansão) e quantidade de fibras. O pH a que se submete a amostra durante o tratamento também interfere na expansão do volume, como revela o estudo feito por Collado e Corke (1999).

2.6 Cristalinidade dos grânulos

O estudo da difração de raio-x é um instrumento utilizado para evidenciar a estrutura granular do amido. Essa estrutura, formada por áreas cristalinas e amorfas dos grânulos, controlam fatores importantes como o comportamento do amido em água e a suscetibilidade ao ataque enzimático dos grânulos (BILIADERIS, 1991). Quando um cristal é irradiado com raio-x, os raios-x rompem para formar um padrão diferenciado da estrutura cristalina. Essa técnica tem sido usada em estudos da natureza cristalina dos amidos (THOMAS; ATWELL, 1999).

Os grânulos de amido, por serem parcialmente cristalinos, proporcionam padrões específicos de difração de raio-x, que variam de acordo com a fonte vegetal. O padrão A é característico de cereais, o padrão B de tubérculos, de frutas, de milho com alto teor de amilose e dos amidos retrogradados e o padrão C, é considerado uma mistura dos padrões A e B e é característico de amidos de leguminosas (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006; CEREDA, et al., 2001; BILIADERIS, 1991). A Figura 5 demonstra o diagrama das difrações de raio x dos padrões A, B e C.

O padrão A e C são similares exceto no ângulo $15,4 \text{ \AA}$ que aparece um pico no padrão C. O padrão B apresenta um pico forte em $5,16 \text{ \AA}$, picos médios em $15,8$, $6,14$, $4,0$ e $3,7 \text{ \AA}$ e picos com menores intensidades entre 7 e $9 \text{ \AA}$ e 2 e $4 \text{ \AA}$. O grânulo de amido quando submetido a mudanças físicas ou químicas pode apresentar alteração no padrão (ZOBEL, 1964).

Os amidos de batata-doce apresentam padrões de cristalinidade A (GALLANT et al., 1982; HOOVER, 2001; MOORTHY, 2002), C Zobel (1988); Hizukuri (1996) e C_B Shin et al. (2005).

Os amidos de mandioquinha-salsa apresentam padrão do tipo B (ZOBEL, 1988; VIEIRA, 2004). Segundo Gunaratne e Hoover (2002) o amido com padrão tipo B

apresenta hélices duplas compactadas em arranjo hexagonal, entre as hélices há um grande canal aonde as 36 moléculas de água são acomodadas.

Figura 5 – Diagrama das difrações de raio x dos padrões A, B e C

Fonte: Bertolini (1995).

Shin et al. (2005) estudando o efeito do tratamento hidrotérmico em amido de batata-doce, nas temperaturas de 40, 55 e 100°C, nas umidades de 20, 50 e 90% por 12 horas, observaram que os picos nos ângulos 5°, 11°, 15°, 17° e 23° do difratograma de raio-x foram menores que os do amido original. O decréscimo das intensidades de picos e da cristalinidade dos grânulos foi atribuído ao possível rompimento da região cristalina durante o tratamento.

2.7 Digestibilidade enzimática dos grânulos

O amido é facilmente hidrolisado, parcial ou totalmente, por ácidos diluídos, com formação de polissacarídeos de menor peso molecular, oligossacarídeos e, finalmente, unidades de D-glucose. No entanto, uma hidrólise mais direcionada se dá pela ação de

enzimas que atuam na degradação do amido de maneira específica, com formação de produtos diferentes (BOBBIO; BOBBIO, 2003).

Alguns aspectos físico-químicos do amido que podem afetar sua digestibilidade são: sua origem botânica, a relação amilose/amilopectina, o grau de cristalinidade, a forma física e o tipo de processamento do amido, assim como interações entre o polissacarídeo e outros constituintes do alimento (LOBO; SILVA, 2003).

A digestibilidade por enzimas amilolíticas é um atributo de importância, que varia com a fonte do polissacarídeo (origem botânica, relação amilose/amilopectina, grau de cristalinidade, forma física e tipo de processamento). O amido natural é mais lentamente digerido pelo organismo quando comparado com o amido processado, cuja cristalização se desfaz e onde a acessibilidade das enzimas aos substratos é otimizada e não limitada por associações α -glucano tal como duplas hélices ou complexos amilose - lipídeos (LOBO; SILVA, 2003; TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

As enzimas amilolíticas constituem um importante grupo de enzimas para a indústria. As três maiores classes de enzimas amilolíticas são as endo-amilases (α -amilase), exo-amilases (β -amilase ou glucoamilase) e as desramificadoras (pululanase e isoamilase) (SAHA; MATHUPALA; ZEIKUS, 1991).

As amilases não hidrolisam ligações α -1 $\rightarrow$ 6, que são hidrolisadas pela pululanase, mas somente quando existirem pelo menos duas unidades de maltose unidas em α -1 $\rightarrow$ 6 (BOBBIO; BOBBIO, 2003). A α -amilase é ativada por íons Ca^{2+} . O processo de catálise é acelerado pela gelatinização do amido (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2004).

A especificidade da α -amilase depende da sua fonte e cada enzima produz uma distribuição característica de oligossacarídeos nas hidrólises da α -glucana (COLONNA; BULEON; MERCIER, 1988). A α -amilase (Figura 6) ataca a amilose e a amilopectina nas ligações α -1 $\rightarrow$ 4, ao acaso, deixando as ligações α -1 $\rightarrow$ 6 intactas, iniciando o ataque pelas extremidades não redutoras (CEREDA et al., 2001).

Figura 6 – Ação da α -amilase sobre a amilose (a) e a amilopectina (b)

Fonte: Cereda et al. (2001).

Segundo Hoover e Vasanathan (1994) a ação da α -amilase no amido depende da penetração da enzima dentro do grânulo.

O amido de batata-doce é mais suscetível que o amido de batata inglesa, mandioca e gengibre, entretanto, é menos suscetível que o amido de mandioca à digestão pela α -amilase (JACOBS; DELCOUR, 1998; VIEIRA, 2004).

Os grânulos de amido de maior cristalinidade apresentam menor suscetibilidade enzimática porque a digestão pode estar confinada às áreas amorfas do amido, uma vez que a difusão da enzima em regiões cristalinas parece ser dificultada pelo empacotamento denso das cadeias poliméricas. Em segundo lugar, considerando o grânulo de amido como um todo, o arranjo cristalino dos polissacarídeos pode funcionar de modo similar às ligações cruzadas em uma rede de gel e assim limitar a expansão que ocorre nas regiões amorfas dos grânulos (LELIEVRE, 1975).

2.8 Tratamento com calor em baixa umidade

O tratamento com calor em baixa umidade (TTBU) é um processo no qual o amido, com teores de umidade inferiores a 35%, é submetido a temperaturas variando de 84 a 120°C e tempo de 15 minutos a 16 horas (GUNARATNE; HOOVER, 2002). Para Jacobs e Delcour (1998) o TTBU consiste em um tratamento hidrotérmico que modifica as propriedades físico-químicas do amido, sem destruir a sua estrutura granular. O processo envolve incubação do amido e pequena porcentagem de umidade por um certo período de tempo, em temperatura abaixo da temperatura de transição

vítrea, mas acima da temperatura de gelatinização. O calor afeta o amido de diferentes formas, dependendo da umidade. O calor, na presença de excesso de água ocasiona a gelatinização do amido. Para evitar a gelatinização do amido, o teor de umidade deve ser mantido abaixo de 25 – 30% (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

A associação entre as extensas cadeias do amido dentro das regiões amorfas e o grau de ordem cristalina é alterada durante o TTBU de amido de trigo, lentilha e batata. A magnitude dessas mudanças foi dependente da umidade da amostra durante o TTBU e da fonte de amido (HOOVER; VASANTHAN, 1994). De acordo com Hoover e Manuel (1996) a extensão dessa associação foi de maior magnitude dentro da região amorfa.

Durante o processo não ocorrem alterações visíveis ao microscópio, contudo, os grânulos podem apresentar alterações no padrão de cristalinidade, no intumescimento, viscosidade e na suscetibilidade à ação enzimática (GUNARATNE; HOOVER, 2002). Um aumento das temperaturas de gelatinização, mudanças nos perfis de raio-x e nos volumes de expansão e solubilidade, com conseqüentes alterações na funcionalidade são efeitos citados por Collado e Corke (1999). Jacobs e Delcour (1998) incluem ainda alterações na morfologia e cristalinidade do grânulo, no teor de duplas hélices, no teor e aparência do complexo amilose-lipídeos, na gelatinização, no poder de expansão e solubilidade, nas propriedades do gel e na suscetibilidade às hidrólises enzimáticas e ácidas.

Embora Kawabata et al. (1994) tenham observado quebras na superfície dos grânulos de amido de milho e batata tratados por TTBU, e ainda um orifício no interior do grânulo, outros estudos (STUTE, 1992; HOOVER-VASANTHAN, 1994; HOOVER-MANUEL, 1996) relatam não haver mudanças na morfologia superficial dos amidos estudados.

Dependendo da origem botânica do amido e as condições de tratamento no TTBU, pode aumentar ou diminuir a suscetibilidade à hidrólise enzimática (KULP; LORENZ (1981); LORENZ; KULP (1982)

Gunaratne e Hoover (2002) concluíram que o TTBU promove a interação das cadeias poliméricas através do rompimento da estrutura cristalina e dissociação das estruturas de duplas hélices na região amorfa e posterior rearranjo dos cristais

rompidos durante o tratamento. Para todos os amidos (taro, mandioca e batata) estudados por esses autores o processo TTBU (100°C, 10h, 30% umidade) aumentou a suscetibilidade à α -amilase pancreática em 55% para a batata e em 19% para o taro. A quebra dos cristais de amido próxima à superfície dos grânulos pode facilitar a penetração da α -amilase no interior dos mesmos. Os autores também afirmaram que, mesmo quando os cristais não são quebrados pelo tratamento, o aumento da suscetibilidade ocorre devido a dois fatores. Primeiro, devido ao número de duplas hélices rompidas nas regiões amorfas dos grânulos, que facilita o acesso das enzimas aos sítios da cadeia. Segundo, devido à interação que ocorre entre as cadeias de amilose durante o rearranjo das cadeias poliméricas.

Dentro de um mesmo estudo, Franco e Ciacco (1995) observaram diferentes comportamentos quanto à suscetibilidade enzimática pela enzima *Bacillus subtilis* nos amidos de milho e mandioca tratados termicamente sob baixa umidade, em diferentes condições de umidade (18 e 27%, a 100°C, 16 horas). A 27% de umidade houve aumento de suscetibilidade à ação enzimática e a 18% de umidade houve redução da suscetibilidade à hidrólise enzimática, ocasionada, provavelmente, pelo aumento da cristalinidade dos grânulos.

Hoover e Vasanthan (1994) em estudo sobre o efeito do TTBU sobre a estrutura e propriedades físico-químicas dos amidos de cereais, legumes e tubérculos, relataram que amidos do tipo A apresentam menores valores de fator de expansão que amidos do tipo B ou C.

Adebowale et al. (2005b) observaram mudanças nas propriedades de pasta (RVA) de amido natural de fruta pão. Nos amidos tratados por TTBU em forno convencional (100°C, 16h) houve um aumento na temperatura de pasta, atribuído a um aumento da região cristalina do grânulo e redução na viscosidade de pico e tendência à retrogradação. No difrator de raio-x houve um decréscimo na intensidade dos picos e que se intensificava com o aumento da umidade.

O amido de batata inglesa tratado por TTBU (27% de umidade, 100°C, 16h) em forno convencional apresentou grande redução do poder de inchamento dos grânulos, alteração do padrão de cristalinidade (tipo B para A), não sendo possível identificar microscopicamente alguma mudança e não ocorrendo também perda da birrefringência

e redução de sua solubilidade. As pastas obtidas apresentaram reologia curta, aspecto opaco e quando resfriadas, formavam géis rígidos parecidos com géis de amido de milho (MURBECK, 1996). As mudanças na cristalinidade das moléculas nos grânulos do amido pelo TTBU ocorrem devido a um rearranjo ou a um grau mais elevado de associação entre as mesmas e o movimento da dupla hélice pode romper a cristalinidade do amido e mudar a orientação cristalina do mesmo (MARUTA et al., 1997; GUNARATNE; HOOVER, 2002).

Tratando amidos de cereais e tubérculos por TTBU em forno convencional (100°C, 16 horas) em diversas umidades (18, 21, 24 e 27%), Lorenz e Kulp (1982) observaram a capacidade de absorção de água desses amidos e o aumento da suscetibilidade enzimática em todas as umidades, que se intensificava com o aumento da umidade.

Shin et al. (2005) estudando o efeito do tratamento hidrotérmico na alteração e características estruturais do amido de batata-doce de digestibilidade lenta, observaram pelo difratograma de raio-x, que a intensidade e cristalinidade relativa dos picos de batata-doce tratados a 100°C, 20% de umidade foram menores que do amido de batata-doce natural.

Amidos de mandioquinha, batata-doce e gengibre tratados com 27% de umidade, 100°C, 16 horas por Vieira (2004) apresentaram alterações com o TTBU que sugerem rearranjo dos cristais rompidos, ampliando áreas acessíveis à ação enzimática. Os amidos apresentaram alterações estruturais nos perfis de difração de raio-x (ocorrência e intensidade de picos), entretanto, estas não foram suficientes para mudar os padrões de cristalinidade obtidos para os amidos correspondentes, não tratados. Os perfis e valores dos viscoamilogramas também foram alterados, havendo elevação de temperatura de pasta e do tempo para ocorrência do pico, redução nos valores de viscosidade e extinção da quebra, ou seja, estabilização da viscosidade dos amidos quando sob temperaturas elevadas e agitação mecânica.

2.9 As microondas

O aquecimento pelas microondas ocorre devido, primeiramente, a interação de ondas com moléculas polarizadas ou íons livres. Os alimentos contêm água (molécula

com dipolo) e outras moléculas polares sendo, portanto, bons absorventes das radiações de microondas. Quando o alimento é submetido às microondas, as moléculas dipolares, como a água, sofrem uma rápida rotação, alinhando-se com o campo eletromagnético alternante. Essas oscilações moleculares criam fricções intra e intermoleculares, que resultam na produção de calor. Por isso, no aquecimento pela microondas, o calor é gerado dentro do alimento e o aquecimento ocorre uniforme e rapidamente por todo o material (OLIVEIRA, 1993).

O cozimento pela microondas se assemelha ao cozimento convencional quanto à substancial perda de água por evaporação, entretanto, a conversão da energia das microondas em calor é dispersada completamente no vegetal. A quantidade de energia consumida não é espacialmente uniforme, podendo variar com o tamanho e a dimensão do material alimentício (WILSON; MACKINNON; JARVIS, 2002).

Os fatores que influenciam o aquecimento pelas microondas são: a) tamanho, forma, uniformidade, composição, temperatura e umidade do produto; b) frequência de atenuação de microondas (poder de penetração aumenta com diminuição da frequência); c) características operacionais do equipamento como o tubo magnetron e o modo da propagação de ondas (MERMELSTEIN, 1989).

2.10 O tratamento térmico do amido por microondas

O forno microondas também pode ser aplicável ao processamento do amido, muito embora ainda não tenha sido utilizado com esta finalidade em escala comercial. A maioria das experiências realizadas estudando as propriedades físico-químicas de amidos de fontes diversas foi em sistemas com teor elevado de umidade, onde ocorre gelatinização (LEWANDOWICZ; FORNAL; WALKOWSKI, 2000).

Pesquisa realizada por Lewandowicz; Fornal; Walkowski (1997) mostrou que a radiação microondas afeta substancialmente as propriedades, estrutura e comportamento de amidos de mandioca e batata inglesa, com uma forte correlação entre o teor de umidade do amido irradiado e a taxa de elevação de temperatura. A radiação microondas (potência de 800W e frequência de 2450 MHz) sobre amido com teores de umidade limitados (<35%) causou elevação da temperatura de pasta, alterações nas propriedades de pasta, redução na solubilidade e mudança na estrutura

cristalina dos grânulos. A extensão de mudanças se intensificou com o aumento do teor de umidade das amostras. As mudanças mais pronunciadas foram relatadas para o amido de batata inglesa, cuja estrutura cristalina mudou do padrão B para o padrão A. Nesse trabalho as modificações causadas pelo TTBU por microondas nos amidos, com umidades <35% foram similares aos resultados encontrados por Lorenz e Kulp (1982); Kulp e Lorenz (1981) em trabalhos que aplicaram tratamento do calor sob baixos teores de umidade (18, 21, 24 e 27%) por métodos convencionais (estufa 100°C, 16 horas).

De acordo com Lewandowicz; Fornal; Walkowski (2000) a extensão das modificações dos tratamentos por microondas depende não apenas da estrutura cristalina do amido, mas também do teor de amilose.

Anderson et al. (2002) estudaram a digestibilidade e as propriedades de pasta do amido de arroz (normal e ceroso) tratado por TTBU na temperatura de fusão, em forno convencional e em microondas doméstico. Observaram que todos os parâmetros de viscosidade diminuíram após o tratamento por TTBU em forno convencional e houve uma pequena variação nos parâmetros de viscosidade em amidos tratados no forno de microondas, porém a maioria dessas variações não foi significativa ($p \leq 0,05$). Concluíram que o aquecimento por microondas não foi suficiente para causar mudanças na estrutura do grânulo do amido e afetar as propriedades de suas pastas. Em trabalho posterior, Anderson e Guraya (2005) testaram TTBU por microondas doméstico nos amidos de arroz ceroso e não ceroso, utilizando como referência a temperatura de fusão (T_m) de cada amido, por 60 minutos. Os autores observaram alterações mínimas na digestibilidade e nas características físicas dos amidos tratados. As alterações mais significativas aconteceram para as propriedades de pasta, sendo que no amido não ceroso a quebra de viscosidade aumentou de 30 para 36 RVU, com o tratamento enquanto que no amido ceroso a quebra decresceu de 113 para 36 RVU.

Comparando o efeito do tratamento hidrotérmico de suspensões de amido de trigo em forno microondas (33, 40 e 50% de sólidos; 2450MHz e potência de 4300W, 10, 20 ou 30 segundos) e em forno convencional (33% de sólidos; 95°C; 10 minutos) após 2, 24, 72 e 120 horas de estocagem, Palav e Seetharaman (2007) observaram que as propriedades físico-químicas dos amidos se alteraram. O gel de amido que foi tratado no microondas apresentou propriedades diferenciadas daqueles obtidos com

amido tratado em forno convencional (aquecimento por condução), o que reflete as diferenças no modo de transferência de calor e massa. A menor expansão dos grânulos e a força fraca de gel foram dois destaques na diferença entre os tipos de aquecimento. O modo convencional proporcionou menor expansão e força de gel. As diferenças significativas nas outras propriedades moleculares, incluindo a suscetibilidade enzimática e a reorganização da amilopectina, sugerem um mecanismo diferente para a gelatinização durante o tratamento no forno microondas. Eles supõem que os grânulos de amido durante o aquecimento percam sua birrefringência muito antes de atingir a temperatura de gelatinização devido ao movimento vibratório das moléculas polares de água. O movimento vibratório e o rápido aumento na temperatura também resultaram na ruptura do grânulo e formação filme polimérico recobrimdo a superfície do grânulo. Isto resulta em um gel fraco mesmo na ausência de rede contínua de cadeias de amilose.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

O presente experimento foi desenvolvido no Laboratório de Amido e Produtos Amiláceos, do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, em Piracicaba-SP.

Os amidos estudados foram extraídos das raízes de batata-doce e de mandioquinha-salsa. A batata-doce (*Ipomoea batatas* L.) selecionada foi a de polpa branca, cultivar CNPH 792-3 (Figura 7), cultivada no município de Presidente Prudente-SP e colhida aos 8 meses, em maio de 2006. A mandioquinha-salsa (*Arracaccia xanthorrhiza*.) foi a de polpa amarela, cultivar Senador Amaral (Figura 8), adquirida diretamente do produtor no município de Senador Amaral– MG, aos 9 meses, em junho de 2006.

A enzima utilizada na avaliação da suscetibilidade à ação enzimática dos amidos foi a alfa amilase pancreática de suíno, tipo VI-B, da SIGMA (A 3176).

Na determinação do teor de amilose foi utilizado o Kit amilose/amilopectina, da Megazyme International Ireland.

Figura 7 - Aspecto visual da batata-doce, cultivar CNPH 792-3, utilizada como matéria-prima

Figura 8 - Aspecto da mandioquinha-salsa, cultivar Senador Amaral, utilizada como matéria-prima

3.2 Metodologia

3.2.1 Extração dos amidos

Os procedimentos de extração visaram técnicas com um mínimo de danos à estrutura física dos amidos. As extrações dos amidos de mandioquinha-salsa e batata-doce foram efetuadas de acordo com Sarmento (1997), com algumas modificações (Figura 9).

3.2.2 Composição dos amidos extraídos

Os amidos das fontes selecionadas foram avaliados quanto ao teor de umidade e de substâncias acompanhantes. O teor de umidade foi determinado no equipamento Infrared Moisture Balance (Bel Engineering– Mod. Top Ray), utilizando-se 2g da amostra, na temperatura de 85°C.

Para avaliação do grau de pureza dos amidos obtidos foram avaliados os teores de lipídeos, proteínas, cinzas e fibras, segundo os métodos descritos pela AOAC (2006). O teor de nitrogênio dos amidos foi determinado pelo método micro-Kjeldahl e o

fator utilizado na conversão do teor de nitrogênio para proteína bruta foi 6,25. O teor de lipídeos foi avaliado em aparelho *Soxleth* tendo como solvente o hexano. O conteúdo de cinza foi determinado após calcinação em mufla por 2 horas a 550°C.

3.2.4 Tratamento dos amidos com calor em baixa umidade

Os amidos foram submetidos a tratamento de calor sob baixa umidade utilizando-se dois diferentes equipamentos, o forno microondas e a estufa com circulação e renovação de ar. No preparo das amostras foi realizado primeiramente o ajuste do conteúdo de umidade, sendo testados os teores de 25 e 35% de umidade. As amostras foram colocadas em placas de Petri, sendo umedecidas com auxílio de conta-gotas e homogeneizadas com bastão de vidro. As placas foram tampadas e seladas com fita adesiva e armazenadas sob refrigeração (5°C) por uma noite para assegurar a homogeneização da umidade das amostras (Figura 10).

O tratamento por microondas foi realizado segundo Stevenson; Biswas e Inglett (2005), em forno de microondas analítico (ETHOS 1600, Milestone Inc.), que apresenta controle de variáveis como pressão, potência, tempo e temperatura. Em um carrossel para 10 tubos, sendo um o piloto, as amostras foram colocadas em tubos de teflon fechados, pelo tempo de 1 hora, utilizando-se a potência fixa de 0,5W/g e temperatura variável entre 35°C e 92°C. Foram realizados testes prévios para otimizar o uso deste equipamento visando o estabelecimento de parâmetros tais como potência, taxa de aumento de temperatura e tempo. As temperaturas no caso do forno microondas não se mantêm constantes com o tempo de processo e umidade do amido. Os valores de temperatura observados para ambos os amidos no decorrer do processo foram os mesmos dentro do mesmo teor de umidade (Tabela 1).

Tabela 1 - Temperatura (°C) durante o tratamento térmico dos amidos de batata-doce e mandioquinha-salsa no forno de microondas

Umidade	Tempo (minutos)						
	0	10	20	30	40	50	60
25%	35	66	75	79	83	87	90
35%	35	68	78	83	85	88	92

Figura 9 - Fluxograma do processo de extração dos amidos de batata–doce e mandioca–salsa

Figura 10 - Processo TTBU aplicado aos amidos de batata– doce e mandioquinha– salsa

O tratamento em forno convencional ocorreu em estufa com circulação e renovação de ar (marca Marconi, mod. 035), na temperatura fixa de 90°C e tempo de 16 horas.

Após o TTBU, as amostras do forno de microondas e do forno convencional foram lavadas duas vezes com etanol absoluto, filtradas em papel de filtro Whatman nº4 e desidratadas a 40°C em estufa com circulação de ar (Marconi, mod. MA 035) por uma noite.

3.2.4 Avaliação dos amidos tratados e não tratados por TTBU

Os amidos naturais e os modificados fisicamente foram avaliados quanto ao aspecto geral por microscopia eletrônica de varredura, composição macromolecular, difração de raios-x dos grânulos, fator de expansão dos grânulos, suscetibilidade à ação enzimática e propriedades das pastas.

3.2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

O aspecto geral dos grânulos foi observado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca ZEISS DSM 940^a, sob amperagem de 80 mA e voltagem de 5Kv. A montagem das amostras foi feita em suportes (*stubs*) com fita adesiva dupla face, onde os amidos foram fixados e cobertos com uma fina camada de ouro em metalizador Balzers Med 010 por 3 minutos.

3.2.4.2 Teor de amilose

O teor de amilose foi determinado de acordo com a metodologia proposta pelo fabricante do Kit amilose/amilopectina. As amostras de amidos foram completamente dispersadas por aquecimento em dimetilsulfóxido (DMSO). Os lipídeos foram removidos por precipitação do amido em etanol e recuperados o amido precipitado. Após a dissolução da amostra precipitada em uma solução do acetato/sal, a amilopectina foi especificamente precipitada pela adição do solvente Con A e removido por centrifugação. Em uma alíquota do sobrenadante, a amilose foi hidrolisada enzimaticamente a D-glucose, a qual foi analisada usando o reagente glucose oxidase/peroxidase (GOPOD). O amido total em alíquota separada de uma solução acetato/sal foi similarmente hidrolisado a D-glucose, a qual foi medida colorimetricamente pelo reagente glucose oxidase/peroxidase. A concentração de amilose na amostra de amido foi estimada como a relação da absorbância a 510 nm do (GOPOD), do sobrenadante da amostra precipitada do Con A, para a amostra total de amido (AMYLOSE/AMYLOPECTIN, 2006).

3.2.4.3 Difração de raio-x dos grânulos

Após pernoitar em câmara saturada com água, as amostras de amido foram compactadas em suportes específicos e submetidos a um difrator de raios-x (marca Philips, mod. X'Pert) para avaliação da cristalinidade dos grânulos.

As análises, em duplicatas, foram feitas segundo Gunaratne e Hoover (2002), utilizando velocidade de varredura de 2°/min e condições de trabalho de 40kv e 20mA. Os perfis de difração dos raios-x foram classificados de acordo com os padrões de Zobel (1964).

3.2.4.4 Digestibilidade enzimática

A atividade enzimática foi determinada de acordo com a metodologia proposta pelo fornecedor da enzima α -amilase pancreática de porco (EC 3.2.1.1) (SIGMA, 2007).

A análise da digestibilidade enzimática do amido foi baseada nos métodos descritos por Zhang; Bruce; Hamaker (1998); Benmoussa et al. (2006), com algumas modificações. Uma amostra de amido (200mg) foi pesada e 5 mL de água foram adicionados. Após 20 minutos em banho-maria fervente o material foi resfriado a 40°C. Uma solução (25 mL) da enzima α -amilase pancreática de porco em tampão glicerolfosfato de sódio pH 6,9 (1 mM glicerolfosfato de sódio, 25mM NaCl e 5mM CaCl_2) na proporção 5 unidades/mL foi adicionada ao amido gelatinizado. A suspensão foi incubada a 37°C e a cada intervalo de tempo (10, 20, 40, 60, 90 e 120 minutos) foi retirada uma alíquota de 1mL. A reação foi paralisada em banho-maria fervente por 10 minutos e em seguida, a concentração de açúcar redutor foi determinada utilizando-se o método Somogy (1945).

3.2.4.5 Fator de expansão dos grânulos

Foi utilizado o método direto proposto por Tester e Morrison (1990), com 3 repetições. A expansão dos grânulos de amido foi avaliada nas temperaturas de 50, 60, 70, 80 e 90°C. Amostras de amido (200mg) foram pesadas (0,1mg de tolerância) em tubos de centrífuga (15mL) e 5,0mL de água foram adicionados. Os tubos foram tampados com Parafilm® e colocados em banho Dubnoff (marca Marconi, mod. MA

095) na temperatura desejada, sob agitação constante, por 30 minutos. Os tubos foram a seguir rapidamente resfriados a 20°C e 0,5mL de dextrana azul (2×10^6 , Sigma), na concentração de 5mg/mL, foi adicionado. Os tubos foram agitados delicadamente sendo invertidos várias vezes. Os tubos foram, então, centrifugados a $1500 \times g$ por 5 minutos e a absorbância do sobrenadante (A_s) foi medida a 620nm em espectrofotômetro (marca Femto, mod. 600S). A absorbância do tubo de referência (A_r), no qual não havia amido, também foi medida.

O cálculo do fator de expansão (FE) é baseado no peso do amido corrigido para base seca, assumindo como densidade do amido o valor de 1,4g/mL. Água livre ou sobrenadante intersticial (AL) é dada por:

$$AL \text{ (mL)} = 5,5 (A_r / A_s) - 0,5 \quad (1)$$

O volume inicial do amido (V_0) do peso P (em miligramas) é:

$$V_0 \text{ (mL)} = P / 1,4 \quad (2)$$

E o volume de água intragranular absorvida (V_1) é assim:

$$V_1 = 5,0 - AL \quad (3)$$

Então, temos que o volume de inchamento dos grânulos de amido (V_2) é:

$$V_2 = V_0 + V_1 \text{ e } FE = V_2 / V_0 \quad (4)$$

3.2.4.6 Propriedades das pastas de amidos

As propriedades de pasta dos amidos isolados foram avaliadas em aparelho Rapid Visco Analyser (RVA), série S4A (RVA Super 4), da Newport Scientific, na concentração de 2,5g/25mL de água. Para o cálculo desta concentração foram efetuadas correções na quantidade de amido a ser pesada e na quantidade de água a ser adicionada (25mL antes da correção), segundo tabela de correção do fabricante

(Newport Scientific, 1998), tomando como base um teor de umidade de 14%, para se obter um peso seco de amido de 2,5g. Foi utilizada a programação *Standard Analysis 2* (Tabela 2), do software *Thermocline for Windows*, versão 3.0.

Tabela 2 - Parâmetros do Rapid Visco Analyser utilizados para determinação das propriedades de pasta dos amidos

Tempo (Hora:Minuto:Segundo)	Tipo	Valor
00:00:00	Temperatura	50°C
00:00:00	Velocidade	960rpm
00:00:10	Velocidade	160rpm
00:01:00	Temperatura	50°C
00:08:30	Temperatura	95°C
00:13:30	Temperatura	95°C
00:21:00	Temperatura	50°C

Os resultados foram interpretados a partir dos gráficos plotados pelo programa. Os parâmetros (Temperatura de pasta, Viscosidade máxima, Tempo de viscosidade máxima, Quebra, Viscosidade final, Tendência a Retrogradação) empregados para interpretação dos resultados estão representados na Figura 11. As unidades de viscosidade geradas pelo equipamento foram em RVU (*Rapid Visco Units*).

Figura 11 - Curva viscoamilográfica obtida pelo RVA, com identificação dos parâmetros avaliados
 Fonte: Domingues (2002).

3.2.4.7 Análise estatística

Para o delineamento experimental foram utilizados 2 lotes distintos com 2 repetições. Foram testadas duas fontes de amido, dois equipamentos para realização do TTBU, dois teores de umidade das amostras no TTBU. As análises de variância (ANOVA) e o teste de Tukey ($p < 0,05$) foram feitos usando o sistema SAS versão 9.1 (SAS, 2002/2003). Os valores médios e os desvios padrões foram reportados.

4 RESULTADOS OBTIDOS

Durante o tratamento térmico sob baixas umidades tanto aplicado por microondas como pelo forno convencional, surgiram algumas dificuldades que devem ser consideradas previamente à apresentação dos resultados.

O tratamento por microondas em todas as amostras gerou a formação de uma película fina na parede dos tubos de teflon, provavelmente devido à gelatinização do amido, sendo necessário desprezar esta parte das amostras. A formação de pequenos grumos nas amostras foi relatada por Stevenson; Biswas e Inglett (2005) ao aplicar TTBU por microondas em amido de milho com 15, 20, 25, 30, 35 ou 40% de umidade. Tais fatos comprovam a afirmação de Eerlingen et al. (1997) que, amidos sob tratamentos hidrotérmicos são passíveis de sofrer gelatinização parcial.

No caso do amido de mandioquinha-salsa tratado por TTBU em forno convencional, com 35% de umidade, ocorreu uma gelatinização intensa, evidenciada pela formação de blocos mais compactos, como observado na Figura 12, sendo necessário desconsiderar estas amostras.

Figura 12 - Aspecto do amido de mandioquinha-salsa (35% de umidade) gelatinizado, submetido ao tratamento TTBU em forno convencional

4.1 Composição dos amidos naturais e modificados

A composição físico-química dos amidos estudados mostra que houve uma excelente extração do amido, pois apresentaram baixos teores de cinza, proteína, lipídeos e fibras. Os teores de substâncias acompanhantes dos amidos naturais de batata-doce e de mandioquinha-salsa podem ser visualizados pela Tabela 3.

Tabela 3 - Composição físico-química dos amidos naturais de batata – doce e mandioquinha-salsa

	Umidade (%)	Cinza (%bs)	Proteína (%bs)	Lipídeos (%bs)	Fibra (%bs)
Batata-doce	13,51 ± 0,36	0,37 ± 0,02	0,30 ± 0,05	0,12 ± 0,01	0,82 ± 0,10
Mandioquinha-salsa	12,50 ± 0,40	0,17 ± 0,00	0,26 ± 0,00	0,05 ± 0,01	0,46 ± 0,04

Os amidos extraídos apresentaram percentuais de umidade adequados para sua conservação até o momento das análises.

O teor de cinzas no amido de batata-doce encontrou-se acima dos valores 0,21% e 0,30% reportados por Peroni (2003) e Vieira (2004), respectivamente. E o amido de mandioquinha-salsa diferiu em apenas ± 0,02% dos dados obtidos por Peroni (2003) e Vieira (2004).

O teor de proteínas do amido de batata-doce foi superior aos encontrados por Peroni (2003) e Vieira (2004), que foram 0,14% e 0,20%, respectivamente. Já Cereda et al. (2001) encontraram 1,33% de proteínas no amido extraído. O teor de proteínas no amido de mandioquinha-salsa foi o mesmo encontrado por Vieira (2004). Matsuguma (2006) e Cereda et al. (2001) encontraram 0,20% e 1,33%, respectivamente.

O teor de lipídeos no amido de batata-doce foi próximo ao valor apresentado por Peroni (2003), que obteve 0,14%. Vieira (2004) e Cereda et al. (2001), entretanto, reportaram valores mais elevados deste componente, respectivamente 0,21% e 0,35%, ao analisar a mesma fonte amilácea. O amido de mandioquinha-salsa também apresentou baixo teor de lipídeos em relação aos teores obtidos por outros autores para

esta fonte: 0,20% (CEREDA et al., 2001); 0,42% (MATSUGUMA, 2006); 0,13% (PERONI, 2003) e 0,19% (VIEIRA, 2004).

As porcentagens de fibras presentes nos amidos de batata-doce e mandioquinha-salsa foram menores do que as observadas por Cereda et al. (2001), que obtiveram 1,39% para amido de batata-doce e 1,15% para o de mandioquinha-salsa.

A pureza do amido é um importante indicativo de sua qualidade, facilitando suas aplicações industriais (PERONI, 2003). Assim, a somatória das substâncias acompanhantes nas duas fontes analisadas (1,61% para batata-doce e 0,94% para a mandioquinha-salsa) apresentou-se relativamente baixa.

Os amidos que passaram por tratamento em microondas e em forno convencional foram desidratados para análises posteriores. Os teores de umidade dos amidos tratados por TTBU de batata-doce e mandioquinha-salsa são apresentados na Tabela 4 e se mostram adequados para sua conservação.

Tabela 4 - Teores médios de umidade dos amidos de batata-doce e mandioquinha-salsa tratados por TTBU

	Forno 25%	Forno 35%	Microondas 25%	Microondas 35%
Batata-doce	12,08 ± 0,19	11,55 ± 0,35	12,16 ± 0,27	11,76 ± 0,15
Mandioquinha-salsa	11,08 ± 0,22	--	12,45 ± 0,24	12,46 ± 0,10

4.2 Teor de amilose

Os teores de amilose dos amidos de batata-doce e mandioquinha-salsa, naturais e tratados por TTBU em forno convencional e microondas, sob diferentes umidades, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Teores médios de amilose dos amidos de batata-doce e mandioquinha-salsa naturais e tratados por TTBU

	Teor de amilose (%)	
	Batata-doce	Mandioquinha-salsa
Natural	19,19 ± 0,6 ^{1 b 2}	17,82 ± 0,1 ^c
Forno 25%	21,97 ± 2,0 ^a	18,36 ± 0,4 ^c
Forno 35%	24,38 ± 1,0 ^a	--
Microondas 25%	17,20 ± 1,8 ^b	19,75 ± 0,3 ^b
Microondas 35%	17,92 ± 0,1 ^b	21,14 ± 0,1 ^a

¹Média ± Desvio Padrão.

²Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.

O teor de amilose no amido de batata-doce natural foi próximo aos teores encontrados por Collado e Corke (1999); Noda; Takahata; Nagata (1992) e Noda et al. (1998), que foram respectivamente: 19,1%, 20,2% e 19,7%. Entretanto, Vieira (2004), Peroni (2003) e Hoover (2001) reportaram teores mais elevados de amilose em amido da mesma fonte botânica: 22,2%, 25,6% e 27,0%, respectivamente. Moorthy (2002) relata vários estudos onde os teores variaram de 20 a 25%, dependendo da variedade da batata-doce.

O amido de batata-doce tratado no forno convencional, em ambas as umidades, apresentou teores de amilose significativamente maiores que o apresentado pelo amido natural, entretanto, os tratados por microondas não tiveram estes teores alterados. Este fato mostra que o tipo de aplicação de calor pode influenciar o(s) parâmetro(s) responsável pelo aumento ou não dos teores desta macromolécula e que, dentro do mesmo tipo de aquecimento, a umidade das amostras não interferiu neste comportamento.

O teor de amilose do amido natural de mandioquinha-salsa está dentro da faixa encontrada na literatura: 15,3% (HOOVER, 2001); 17,2% (VIEIRA, 2004) e 21,3% (PERONI, 2003).

O teor de amilose no amido de mandioquinha-salsa tratado por TTBU em forno convencional a 25% de umidade não se mostrou diferente do teor presente no amido natural.

Os amidos tratados por TTBU em microondas apresentaram maiores teores de amilose que o amido natural, principalmente no caso da amostra mais úmida.

Miyoshi (2002) estudou a modificação física por TTBU de amidos de batata e milho (110°C/ 30min. em umidade saturada, 125°C/20 min. e 125°C/20 min. após vácuo). Os resultados (em todos os tratamentos) sugeriram que o aumento do teor de amilose após o TTBU aconteceu devido às cadeias lineares mais externas da amilopectina, serem degradadas por este tratamento, se tornando cadeias de amilose, que puderam ser complexadas por outras cadeias de amilose ou lipídeos, indicando a formação de novas regiões cristalinas com diferentes estabilidades térmicas dentro das regiões amorfas.

Estudando amidos de trigo, aveia e lentilha tratados por TTBU em forno convencional (100°C, 16h), nas umidades de 10, 20 e 30% (HOOVER; VASANTHAN, 1994) observaram um decréscimo do conteúdo de amilose aparente após o TTBU. Para estes autores os resultados indicam uma mudança na conformação da cadeia de amilose (de espiral ao acaso para parcialmente helicoidal). Isso provavelmente permitiu aos lipídeos que não foram limitados no grânulo nativo formarem imediatamente hélices de “V” amilose. Já nos amidos de batata e inhame, não houve alteração no teor de amilose aparente após a modificação física, provavelmente devido a seu baixo conteúdo de lipídeos não limitados.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura

O tamanho e formato dos grânulos variam com a fonte botânica do amido e, geralmente, influenciam nas propriedades funcionais dos mesmos.

As Figuras 13, 14 e 15 mostram as fotomicrografias dos grânulos de amidos naturais e tratados por TTBU de batata-doce e mandioquinha-salsa, respectivamente.

Figura 13 - Fotomicrografias do amido de batata-doce em microscópio eletrônico de varredura. A) TTBU em forno com 25% de umidade; B) TTBU em forno com 35% de umidade; C) TTBU em microondas com 25% de umidade; D) TTBU em microondas com 35% de umidade

Figura 14 - Fotomicrografias do amido natural de batata-doce em microscópio eletrônico de varredura

A aparência dos grânulos do amido de batata-doce foi típica desta fonte de amido (redondos, ovalados e poligonais); as mesmas relatadas por Cereda et al. (2001); Katayama et al. (2002); Hoover (2001) e Matsuguma (2006).

As superfícies dos grânulos apresentaram-se lisas e sem evidências de quebras, rachaduras após o tratamento por TTBU. Observações similares foram encontradas em amidos de milho normal, ceroso e de alto teor de amilose tratados por TTBU (100°C, 16h) com 30% de umidade (HOOVER; MANUEL, 1996).

Figura 15 - Fotomicrografias do amido de mandioca-salsa em microscópio eletrônico de varredura A) TTBU em forno com 25% de umidade; B) TTBU em microondas com 25% de umidade; C) TTBU em microondas com 35% de umidade e D) natural

Os grânulos de amido de mandioca-salsa natural mostraram-se de tamanho e formatos variados, sendo que vários deles apareceram justapostos, devendo ser oriundos do mesmo plastídio. Esta união, por vezes, gera a impressão, pela micrografia, de orifícios nos grânulos. Os grânulos se caracterizaram por apresentarem formas ovaladas e truncadas, as mesmas observadas por Perez et al. (1999) e por Matsuguma (2006), que também incluíram a arredondada. Alguns grânulos apresentaram

depressões superficiais e formatos irregulares no amido natural, aspecto também observado por Vieira (2004).

A aparência visual externa dos amidos desta fonte, quando modificados por TTBU, aparentemente não se diferenciou daquela do amido natural.

4.4 Difração de raio-x

Mudanças na cristalinidade dos grânulos de amido podem ser detectadas por técnicas de difração de raio-x. Os raios-x são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda de 0,1 a 1,0 nm. Os feixes registrados no difratograma dão a informação do cristal e da estrutura molecular interna do cristal. A difração é devido à interação de um feixe incidente com um obstáculo (RAHMAN, 2007).

Os difratogramas dos grânulos de amido de batata-doce e de mandioquinha-salsa podem ser observados pelas Figuras 16 e 17, respectivamente.

Figura 16 - Difratogramas de raio-x do amido de batata-doce natural e tratados por TTBU

O tratamento por TTBU promoveu modificações perceptíveis nos perfis de difração de raio-x dos amidos de batata-doce em relação à curva do amido original. Nos tratamentos feitos no forno convencional observou-se tendência a formar pico duplo no ângulo 2θ de 17° . Os picos nos ângulos 2θ de 15° e de 23° tenderam a diminuir com o tratamento TTBU em microondas, além do formato mais agudo dos picos no ângulo 17° .

— Natural — Forno 25% — Microondas 25% — Microondas 35%

Figura 17 – Difratogramas de raio-x do amido de mandioca-salsa natural e tratados por TTBU

Os difratogramas de raio-x dos amidos de mandioca-salsa tratados por TTBU também tenderam a apresentar as mesmas diferenças que o de batata-doce com relação ao amido natural. O mais afetado parece ter sido o tratado no forno microondas a 25% de umidade, que exibiu o pico forte em formato mais agudo e elevado. O pico em 2θ em torno de 15° , também foi reduzido e em 23° tendeu a formar pico duplo.

A intensidade dos principais picos de difração de raio-x dos amidos de batata-doce e de mandioquinha-salsa, naturais e modificados fisicamente, são apresentados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6 – Intensidade média dos picos dos difratogramas de raio-x dos amidos de batata-doce natural e modificados fisicamente por TTBU

Contagem de picos por segundo (CPS)					
Ângulo 2θ	Natural	Forno	Forno	Microondas	Microondas
		25%	35%	25%	35%
5,5	37	21	10	19	18
9,9	32	38	27	--	--
11,1	38	38	28	38	23
14,8	276	282	259	262	282
17,1	462	449	445	433	458
18,3	262	313	289	--	328
24,0	--	287	222	286	202
26,5	32	45	35	41	45
34,1	27	27	33	31	36

Considerando os valores de intensidade relativa dos picos e o ângulo onde ocorreram tais picos o amido de batata-doce natural apresenta o padrão de cristalinidade do tipo CB, ou seja, C com proximidade ao B. Resultado semelhante foi encontrado por Shin et al. (2005). Já Hizukuri (1996) e Zobel (1988) encontraram o padrão do tipo C.

Algumas alterações causadas na estrutura cristalina do amido de batata-doce pelo TTBU em microondas ou em forno convencional são evidenciadas pelas alterações nas intensidades de picos e espaços interplanares. Tais alterações não foram suficientes para alterar o padrão de cristalinidade estabelecido para o amido nativo

(CB), entretanto, tornaram a definição dos mesmos mais difíceis, ou seja, se tornaram menos característicos.

Considerando os picos de intensidade mais fortes (centrais) do difratograma, o amido tratado em microondas a 25% de umidade parece ser o mais diferenciado dos demais.

Tabela 7 - Intensidade média dos picos dos difratogramas de raio-x dos amidos de mandioquinha-salsa natural e modificados fisicamente por TTBU

Contagem de picos por segundo (CPS)				
Ângulo 2θ	Natural	Forno	Microondas	Microondas
		25%	25%	35%
5,5	35	44	17	10
9,9	20	26	29	--
11,1	37	40	37	34
14,8	262	269	292	282
17,1	650	610	506	655
22,2	342	342	380	328
24,0	123	128	213	256
26,5	96	96	69	88
34,1	58	--	22	15

As intensidades relativas dos picos e os ângulos 2θ onde ocorreram permitem classificar o amido de mandioquinha-salsa no padrão do tipo B estabelecido por Zobel (1964). Este mesmo padrão foi encontrado por Zobel; Young; Rocca (1988); Vieira (2004) e Santacruz (2004) para amido desta fonte.

As modificações físicas dos amidos de mandioquinha-salsa causadas pelo TTBU em quaisquer das condições estudadas não alteraram o padrão de cristalinidade do amido.

A literatura cita que o padrão de cristalinidade da maioria dos amidos naturais não é alterado pela modificação por TTBU (método convencional). Os amidos de batata-doce, mandioquinha-salsa, gengibre (VIEIRA, 2004), de taro e mandioca (GUNARATNE; HOOVER, 2002) e milho (MIYOSHI, 2002) tiveram seus padrões de cristalinidade inalterados após o TTBU. Algumas citações de alteração com o TTBU são a do amido de batata inglesa, que passa de B para A (HOOVER; VASANTHAN, 1994; MIYOSHI, 2002) e mandioca que passa de C para A (LORENZ; KULP, 1982).

Embora sem estatística, pode-se observar que em determinados tratamentos ocorre aumento de intensidade de picos e em outros, decréscimo. Dentro de um mesmo tratamento, em alguns ângulos ocorre aumento com relação original e em outros, redução. Considerando apenas os picos de maior intensidade (14,8, 17,1 e 22,2°), parece haver maior similaridade dos amidos tratados por TTBU em forno convencional com os não tratados (natural). O tratamento ao forno microondas a 25% de umidade apresentou valores de cps mais alterados. Esta mesma diferenciação entre tratamento no microondas, na umidade de 25% e os demais foi observada para amido de batata-doce.

O aumento na intensidade de difração do raio-x no amido tratado por TTBU pode ser atribuído à movimentação das cadeias de dupla hélice dentro das áreas cristalinas do amido (devido à energia térmica e umidade), o que resulta numa formação cristalina mais ordenada que no amido nativo (LAWAL; ADEBOWALE, 2005). Já o decréscimo nas intensidades de raio-x sugere uma menor ordem cristalina, isto provavelmente ocorre devido à ruptura de ligações com água, ligando duplas hélices adjacentes. Embora haja pontes de hidrogênio entre hélices adjacentes podem haver hélices remanescentes, o decréscimo geral na magnitude das forças ligantes entre as hélices adjacentes poderia levá-las a se separar e assumir orientações que não estão em organização cristalina paralela perfeita (HOOVER; VASANTHAN, 1994; PERERA, HOOVER; MARTIN, 1997).

Hoover e Manuel (1996) estudando a modificação de amidos de milho normal, ceroso e de alto teor de amilose por TTBU (100°C, 30% umidade, 16h) concluíram que as interações das cadeias de amido ocorrem dentro das regiões amorfas e cristalinas dos grânulos. Entretanto, a magnitude destas interações foi maior nas primeiras. A

interação entre as cadeias de amilose e entre amilose e os lipídeos do amido nativo resultaram na formação de novas áreas cristalinas no interior das regiões amorfas dos grânulos.

De acordo com Miyoshi (2002) esse tratamento degrada as cadeias lineares externas da amilopectina e promove a recristalização e associação na maioria das vezes envolvendo cadeias de amilose. O autor conclui que a magnitude das interações nas cadeias de amido é muito maior nas regiões amorfas do que nas cristalinas.

4.5 Digestibilidade enzimática

O início da hidrólise do amido com as enzimas amilolíticas se dá com a adsorção da α -amilase na superfície do grânulo, provavelmente devida às perturbações cristalinas próximas à superfície do grânulo ocorridas durante o processo de modificação por TTBU (CEREDA et al. 2001; GUNARATNE; HOOVER, 2002).

A cinética da hidrólise do amido de batata-doce natural e tratado por TTBU pela α -amilase pancreática de suíno é apresentada na Tabela 8 e Figura 18.

Tabela 8 – Teores médios de açúcares redutores (mg de açúcar redutor/ mL) produzidos durante a digestão enzimática do amido de batata-doce natural e tratados por TTBU em diferentes condições

	Natural	Forno 25%	Forno 35%	Microondas 25%	Microondas 35%
10	1,7 $\pm$ 32,6 ^{1 c 2}	2,1 $\pm$ 29,4 ^b	2,7 $\pm$ 53,0 ^a	0,9 $\pm$ 20,9 ^e	1,2 $\pm$ 36,0 ^d
20	1,9 $\pm$ 48,7 ^c	2,5 $\pm$ 25,0 ^b	3,2 $\pm$ 20,4 ^a	1,7 $\pm$ 23,0 ^d	2,4 $\pm$ 44,9 ^b
40	2,3 $\pm$ 11,5 ^d	2,8 $\pm$ 57,1 ^b	3,5 $\pm$ 24,5 ^a	2,3 $\pm$ 14,6 ^d	2,7 $\pm$ 40,4 ^c
60	2,4 $\pm$ 10,9 ^d	3,2 $\pm$ 2,7 ^b	3,8 $\pm$ 20,2 ^a	2,7 $\pm$ 32,0 ^{c,d}	2,9 $\pm$ 14,5 ^{b,c}
90	3,0 $\pm$ 53,3 ^c	3,2 $\pm$ 19,0 ^b	4,3 $\pm$ 26,0 ^a	3,0 $\pm$ 27,3 ^c	3,2 $\pm$ 73,4 ^b
120	3,1 $\pm$ 42,3 ^c	3,5 $\pm$ 59,8 ^b	4,3 $\pm$ 61,7 ^a	3,2 $\pm$ 38,1 ^{b,c}	3,3 $\pm$ 20,7 ^{b,c}

¹Média $\pm$ Desvio Padrão.

²Médias seguidas da mesma letra na linha não diferem entre si pelo Teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.

Figura 18 – Teores de açúcares redutores produzidos durante a digestão enzimática do amido de batata-doce natural e tratados por TTBU

Dentre todas as amostras (tratamentos e controle), o processo TTBU por forno foi o que produziu amidos mais suscetíveis à ação enzimática, e dentro deste tipo de tratamento, aquele com umidade de 35% favoreceu ainda mais a hidrólise. Também no tratamento por microondas as amostras de 35% apresentaram amido mais suscetível à hidrólise pela α -amilase de pâncreas suíno.

O amido tratado por microondas a 25% de umidade pode ser considerado, dentre todo o mais resistente à ação enzimática.

Não foram observadas alterações significativas entre a digestibilidade do amido natural e do amido tratado em microondas, confirmando resultados encontrados por Anderson et al. (2002) em amidos de arroz não ceroso e por Anderson e Guraya (2005) em amidos de arroz ceroso e não ceroso, que estudaram a digestibilidade com a α -amilase pancreática de suíno.

Vários estudos na literatura evidenciam que o TTBU pelo método do forno convencional gera aumento considerável da suscetibilidade enzimática dos amidos de batata, inhame, mandioca e taro (GUNARATNE; HOOVER, 2002); do amido de batata,

mandioca e aveia (HOOVER; VASANTHAN; 1994), dos amidos de cereais e de raízes (LORENZ; KULP, 1982). Segundo Lorenz e Kulp (1982) este aumento pode ocorrer devido a uma mudança na orientação dos polímeros amiláceos em decorrência de certo grau de degradação que se segue ao tratamento, resultando em uma maior acessibilidade à amilase.

Com relação à interferência do teor de umidade da amostra no processo TTBU, ou seja, amidos com umidade de 35% apresentaram maiores suscetibilidades enzimáticas que os de 25%, estes resultados são semelhantes aos de Kweon et al. (2000). No estudo destes autores sobre amido de quatro diferentes espécies de milho tratadas entre 15 e 27% de umidade por TTBU (110°C, 16 horas), foi observado uma tendência ao aumento da digestibilidade com o aumento da umidade. Três das quatro espécies analisadas tiveram maior diferenciação no amido com maior porcentagem de umidade (27%).

O aumento da concentração de açúcar redutor produzida pela hidrólise dos amidos de batata-doce do ponto zero até os 120 minutos de digestão, por ordem crescente, foi de 60% para forno a 35%, 66% para forno a 25%, 82% para o natural, 175% para o microondas 35% e 255% para o microondas 25%.

A cinética da hidrólise do amido de mandioquinha-salsa natural tratado por TTBU pela α -amilase pancreática de suíno pode ser visualizada na Tabela 9 e Figura 19.

Tabela 9 – Teores médios de açúcares redutores (mg de açúcar redutor/mL) produzidos durante a digestão enzimática do amido de mandioca-salsa natural e tratados por TTBU nos intervalos de tempo em diferentes condições

	Natural	Forno	Microondas	Microondas
		25%	25%	35%
10	1,2 ± 11,3 ^{1 c 2}	1,4 ± 25,4 ^a	0,9 ± 5,7 ^d	1,3 ± 46,4 ^b
20	1,6 ± 18,6 ^b	1,6 ± 24,1 ^b	1,2 ± 28,6 ^c	1,9 ± 22,4 ^a
40	2,1 ± 5,8 ^b	2,1 ± 22,6 ^c	2,1 ± 15,9 ^b	2,3 ± 24,1 ^a
60	2,4 ± 21,0 ^c	2,6 ± 19,9 ^b	2,4 ± 28,6 ^c	2,7 ± 59,4 ^a
90	2,6 ± 49,4 ^c	2,8 ± 18,4 ^b	2,7 ± 34,4 ^b	3,0 ± 11,5 ^a
120	2,8 ± 51,7 ^c	2,9 ± 14,4 ^{b,c}	3,0 ± 33,6 ^{a,b}	3,1 ± 37,4 ^a

¹Média ± Desvio Padrão.

²Médias seguidas da mesma letra na linha não diferem entre si pelo Teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.

Figura 19 – Teores de açúcares redutores produzidos durante a digestão enzimática do amido de mandioca-salsa natural e tratados por TTBU

O amido natural da batata-doce apresentou produção entre 1,7 e 3,1mg de açúcares redutores/mL dentro do período de digestibilidade, enquanto que o de mandioquinha-salsa entre 1,2 e 2,8mg de açúcares redutores/mL. A primeira fonte citada parece ser mais suscetível à ação da amilase que a segunda. De acordo com (HOOVER; VASANTHAN, 1994; JANE; WANG; MCPHERSON, 1997; GUNARATNE; HOOVER, 2002; VIERA, 2004), fatores como relação amilose/ amilopectina, tamanho do grânulo, teor de amilose e cristalinidade podem interferir na digestibilidade enzimática no amido natural de diversas fontes de cereais e tubérculos.

Nas condições do presente estudo, os amidos de batata-doce (forno convencional – 25 e 35%) e de mandioquinha-salsa (microondas – 25 e 35%) apresentaram elevação do teor de amilose após serem submetidos ao tratamento térmico. Coincidentemente, foram os tratamentos que apresentaram maior suscetibilidade enzimática se comparados com seus respectivos amidos naturais.

As diferentes fontes de amidos (batata, mandioca, taro e inhame) tratados por TTBU no trabalho de Gunaratne e Hoover (2002) apresentaram comportamento diferenciado quanto à suscetibilidade enzimática. Segundo os autores esta diferença reflete a interação entre: (1) o número de duplas hélices que podem ter sido rompidas nas regiões amorfas durante o TTBU (as duplas hélices rompidas poderiam aumentar a acessibilidade de cadeias enredadas aos sítios de ligação da alfa-amilase) e (2) a extensão da interação que ocorre entre cadeias de amilose durante o tratamento.

Dentre os tratamentos do amido de mandioquinha-salsa TTBU por microondas a 35% apresentou à maior digestibilidade enzimática. Os demais tratamentos (forno e microondas em umidade a 25%), inclusive o natural, não parecem diferir de modo distinto ao longo do período de ação da enzima amilolítica, apresentando pontos maiores ou menores no tempo.

Ao término da digestão (do ponto zero até os 120 minutos) os amidos de mandioquinha-salsa apresentaram um aumento na quantidade de açúcar redutor pela hidrólise do amido de 133% para o natural, 107% para o forno 25%, 233% para o microondas 25% e 138% para o microondas 35%.

4.6 Fator de expansão dos grânulos

A Tabela 10 e Figura 20 apresentam os valores de expansão dos grânulos de batata-doce natural e tratados por TTBU no forno convencional e microondas.

Tabela 10 – Valores médios de fator de expansão dos grânulos de batata-doce nas temperaturas de 50, 60, 70, 80 e 90°C

	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
Natural	$2,8 \pm 0,4$ ^{1 a 2}	$4,8 \pm 0,4^a$	$11,6 \pm 0,3^a$	$19,8 \pm 1,3^a$	$35,6 \pm 1,1^a$
Forno 25%	$2,7 \pm 0,2^a$	$4,0 \pm 0,2^{a,b}$	$5,4 \pm 0,2^b$	$9,7 \pm 0,4^{c,d}$	$13,0 \pm 1,2^{c,d}$
Forno 35%	$2,8 \pm 0,3^a$	$3,4 \pm 0,2^b$	$3,6 \pm 0,3^c$	$8,8 \pm 0,7^d$	$10,6 \pm 0,3^d$
Microondas 25%	$2,5 \pm 0,9^{a,b}$	$4,1 \pm 0,5^{a,b}$	$6,1 \pm 0,3^b$	$15,9 \pm 0,5^b$	$25,7 \pm 1,0^b$
Microondas 35%	$1,5 \pm 0,3^b$	$3,8 \pm 0,5^b$	$5,7 \pm 1,0^b$	$11,2 \pm 1,7^c$	$14,4 \pm 1,7^c$

¹Média $\pm$ Desvio Padrão.

²Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey em nível de 5% de probabilidade.

O fator de expansão dos grânulos de amido aumentou com a temperatura. O fator de expansão do amido natural, por exemplo, foi 13x maior a 90°C que a 50°C. Isso, de acordo com Lawal e Adebawale (2005), é atribuído ao aumento na dinâmica das moléculas de amido com a temperatura, o qual facilita o aumento de percolação de água no interior das matrizes de amido.

Entre os valores de expansão dos amidos de batata-doce, as maiores diferenciações entre tratamentos ocorreram nas temperaturas mais elevadas (80 e 90°C). Nestas temperaturas, os diversos processamentos (forno convencional e microondas) diferenciaram-se mais entre si e também do natural.

Figura 20 - Fator de expansão do amido de batata-doce natural e tratado por TTBU em várias temperaturas

Os grânulos de amido de batata-doce tratados por TTBU se expandiram menos que o natural. Os amidos tratados por TTBU tenderam a apresentar decréscimos do fator de expansão na seguinte ordem: microondas a 25% > microondas a 35% > forno convencional a 25% > forno convencional a 35% de umidade. No tratamento convencional a amostra com 35% de umidade apresentou um fator de expansão a 90°C, 70% menor que o do amido natural na mesma temperatura.

Os resultados obtidos mostraram que o tratamento TTBU pelo forno convencional gerou uma maior redução da expansão dos grânulos que o tratamento por microondas e o maior teor de umidade também proporcionou uma redução maior da expansão dos grânulos em ambos os tratamentos.

Moorthy (2002), em estudo sobre as propriedades de amido de raízes tropicais, observou que um dos fatores que interferem no volume de expansão é o conteúdo de amilose (alta quantidade reduz o poder de expansão). No presente trabalho houve correspondência entre aumento do teor de amilose e redução do fator de expansão dos

grânulos de amido de batata-doce tratado no forno convencional (ambas as umidades), entretanto, não houve a mesma correspondência para o amido de mandioquinha-salsa.

Shin et al. (2005) compararam os fatores de expansão do amido de batata-doce de digestão lenta tratado por TTBU (20% de umidade, 100°C em estufa convencional) com o amido natural e observaram que o fator de expansão decresceu 46% na temperatura de 70°C. Comparativamente, o presente estudo apontou um decréscimo de 54% no fator de expansão do amido de batata-doce tratado a 25% de umidade em forno convencional.

O aumento da cristalinidade do amido é, provavelmente, responsável pela redução no poder de expansão (MORRISON; TESTER; GIDLEY, 1994). Sair (1967) atribuiu a redução no poder de expansão decorrente da modificação hidrotérmica ao rearranjo interno no interior dos grânulos de amido, o qual causa interações entre os grupos funcionais dos amidos, fazendo com que se formem grupos de cadeias laterais de dupla hélice de amilopectina mais ordenados, contribuindo para o aumento da cristalinidade do amido.

A Tabela 11 e Figura 21 apresentam os fatores de expansão dos grânulos de amido de mandioquinha-salsa natural e tratados por TTBU no forno convencional e no microondas.

Tabela 11 – Valores médios de fator de expansão dos grânulos de mandioquinha-salsa nas temperaturas de 50, 60, 70, 80 e 90°C

	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
Natural	9,2 ± 0,4 ^{1 a 2}	11,8 ± 1,7 ^a	25,5 ± 0,7 ^a	43,3 ± 0,4 ^a	53,0 ± 0,2 ^a
Forno 25%	5,3 ± 0,3 ^b	10,0 ± 0,1 ^{a,b}	11,7 ± 0,2 ^b	14,4 ± 0,4 ^c	20,1 ± 0,3 ^d
Microondas 25%	2,4 ± 0,3 ^c	8,5 ± 0,4 ^{b,c}	22,4 ± 2,8 ^a	36,9 ± 3,4 ^b	40,9 ± 2,2 ^b
Microondas 35%	5,5 ± 0,3 ^b	7,2 ± 1,2 ^c	13,2 ± 0,8 ^b	14,8 ± 0,3 ^c	24,8 ± 0,1 ^c

¹Média ± Desvio Padrão.

²Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey em nível de 5% de probabilidade.

Figura 21 - Fator de expansão do amido de mandioquinha-salsa natural e tratado por TTBU em várias temperaturas

Os grânulos de amido de mandioquinha-salsa se expandem mais que os de batata doce.

Assim como o amido de batata-doce, o amido de mandioquinha-salsa apresentou redução do fator de expansão após o tratamento TTBU. Considerando as avaliações dos amidos nas maiores temperaturas, observam-se valores decrescentes dos fatores de expansão na seguinte ordem: microondas a 25% de umidade > microondas a 35% de umidade > forno convencional a 25% de umidade. Estas últimas apresentaram um fator de expansão 64% menor que as amostras de amido natural. A seqüência, portanto, obedeceu a mesma ordem observada para amido de batata-doce.

Sob a temperatura de 60°C, a expansão do amido de mandioquinha-salsa tratado em forno convencional a 25% de umidade não diferiu do amido natural e do microondas a 25%. Na mesma temperatura, os amidos tratados por microondas nas diferentes umidades estudadas não diferiram entre si. Esse comportamento evidencia a influência da temperatura de avaliação da expansão dos grânulos, expondo áreas mais internas dos grânulos. A influência da temperatura também foi observada por

Gunaratne e Hoover (2002) em amidos de inhame, batata, mandioca e taro, no qual a expansão foi mais pronunciada nas temperaturas acima de 70°C.

Adebowale et al. (2005b) observaram que o poder de expansão do amido de fruta pão (5g amostra/ 20mL água) foi diretamente proporcional à temperatura e foi influenciado pelo TTBU (estufa convencional, 18% de umidade, 16 horas, 100°C). No trabalho desses autores, comparativamente aos amidos não tratados, a amostra tratada por TTBU teve o poder de expansão reduzido em 15%.

No presente estudo, em ambas as fontes de amido, o decréscimo do fator de expansão dos grânulos pelo TTBU tendeu a ser mais expressivo quando a umidade da amostra era mais elevada (35%), tanto no tratamento por forno convencional quanto em forno microondas. Comportamento semelhante foi observado em amido de milhete tratado por TTBU (estufa, 100°C, 16h) em Adebowale; Afolabi e Olu-Owalabi (2005), onde houve um maior decréscimo no poder de expansão para amostras a 30% de umidade do que em 20% e 25% de umidade.

Amido de sorgo vermelho (1g amido/ 50cm³ de água) tratado por TTBU em estufa (100°C) a 24 e 27% no trabalho de Adebowale et al. (2005a) apresentou queda dos valores de expansão nas temperaturas entre 60 e 90°C de 41% e 25% respectivamente nas umidades de 27% e 25%.

O decréscimo do fator de expansão no TTBU de vários amidos pode ser atribuído a uma interpolação de três fatores: 1) mudanças nos arranjos ou empacotamentos das regiões cristalinas do amido, 2) interação interna dos componentes do amido ou entre eles, nas regiões amorfas do grânulo e 3) interações amilose-lipídeo (HOOVER; VASANTHAN, 1994).

4.7 Propriedades de pasta dos amidos

Entre amidos naturais e modificados podem ser observados perfis diferenciados de gelatinização e empastamento no viscosímetro, características também dependentes da fonte botânica e da programação de aquecimento.

Os perfis viscoamilográficos dos amidos de batata-doce e de mandioquinha-salsa, natural e tratados por TTBU, são apresentadas nas Figuras 22 e 23.

Figura 22 - Perfis de viscosidade (RVA) de suspensões (2,5g/25mL) de amidos de batata-doce, natural e modificados por TTBU

Figura 23 - Perfis de viscosidade (RVA) de suspensões (2,5g/25mL) de amidos de mandioca-salsa, natural e modificados por TTBU

A viscosidade inicial de ambos os amidos estudados foi próxima de zero, mostrando não ter havido gelatinização após processamento por TTBU.

Os perfis de viscosidade dos amidos naturais de batata-doce e de mandioquinha-salsa se diferenciaram nos valores, entretanto, ambos apresentaram picos agudos e acentuada quebra de viscosidade quando quente sob cisalhamento.

Houve efeito do tipo de tratamento térmico e das umidades avaliadas sobre o perfil viscoamilográfico dos amidos de batata-doce e de mandioquinha-salsa.

O tratamento térmico dos amidos de ambas as fontes por microondas a 25% de umidade causou menores alterações nos grânulos quanto às propriedades de pasta, apresentando curvas que foram bem próximas as do amido regular. A viscosidade no pico foi até um pouco mais elevada que a do amido natural. Os demais tratamentos de modificação, com ênfase para os realizados em fornos convencionais tenderam a apresentar picos de viscosidade menos agudos e menos acentuados, com tendência a não apresentar quebra. Um decréscimo nos valores de quebra reflete um aumento da estabilidade do amido tratado quando cozido (ANDERSON et al., 2002).

A maioria dos tratamentos de modificação física resultou em aumento da tendência à retrogradação dos amidos de ambas as fontes. Os perfis desses amidos de tuberosas tratados por este método de modificação física ficam mais próximos daqueles dos amidos de cereais.

O uso do forno microondas em amidos (ambas as fontes) com 35% de umidade resultou em valores de viscosidade máxima inferiores aos do amido natural, muito embora apresentem ainda certa instabilidade às condições de estresse pelo calor e cisalhamento.

O tratamento térmico do amido de mandioquinha-salsa em forno convencional a 35% de umidade foi um tratamento perdido no presente estudo em função da formação de um aglomerado de grânulos aparentemente gelatinizados. Esse mesmo tratamento sob umidade de 25% apresentou uma curva bastante diferenciada das demais, com tempo e temperatura para início de gelatinização, viscosidade máxima bastante reduzida, sem quebra aparente e elevada tendência a retrogradação.

Os pontos críticos de viscosidade extraídos dos perfis viscoamilográficos dos amidos de batata-doce e de mandioquinha-salsa, naturais e tratados por TTBU, são apresentados nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 12 - Propriedades de pasta (2,5g/25mL de água) dos amidos de batata-doce natural e modificados por TTBU

	Temperatura de pasta (°C)	Tempo de pico (min)	Viscosidade (RVU)			
			Máxima	Quebra	Final	Tendência retrogradação
Natural	72,8 ± 0,9 ^{1 d 2}	7 ± 0,0 ^d	270 ± 10,6 ^a	131 ± 6,1 ^a	211 ± 4,9 ^c	72 ± 3,3 ^d
Forno						
25%	80,9 ± 0,7 ^b	10 ± 0,4 ^b	190 ± 8,6 ^c	4 ± 3,7 ^c	326 ± 6,2 ^a	141 ± 3,2 ^a
Forno						
35%	84,7 ± 0,2 ^a	13 ± 0,0 ^a	166 ± 10,6 ^c	0 ± 0,0 ^d	251 ± 21,5 ^b	85 ± 11,5 ^c
Microondas						
25%	75,4 ± 1,2 ^c	7 ± 0,1 ^d	284 ± 21,4 ^a	119 ± 24,2 ^a	256 ± 3,4 ^b	92 ± 1,8 ^c
Microondas						
35%	79,2 ± 0,9 ^b	9 ± 0,1 ^c	235 ± 10,7 ^b	33 ± 5,9 ^b	328 ± 6,3 ^a	126 ± 3,3 ^b

¹Média ± Desvio Padrão.

²Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey em nível de 5% de probabilidade.

Tabela 13 - Propriedades de pasta (2,5g/25mL de água) dos amidos de mandioquinha-salsa natural e modificados por TTBU

	Temperatura de pasta (°C)	Tempo de pico (min)	Viscosidade (RVU)			
			Máxima	Quebra	Final	Tendência retrogradação
Natural	61,0 ± 0,2 ^{1 b 2}	3,9 ± 0,0 ^c	420 ± 15,4 ^a	313 ± 12,2 ^a	147 ± 3,9 ^d	39 ± 0,8 ^{b,c}
Forno						
25%	90,2 ± 0,4 ^a	11,2 ± 0,4 ^a	252 ± 8,9 ^c	8 ± 4,4 ^c	347 ± 11,5 ^a	103 ± 5,9 ^a
Microondas						
25%	61,6 ± 0,0 ^b	4,0 ± 0,1 ^c	440 ± 6,6 ^a	318 ± 7,8 ^a	160 ± 2,8 ^c	39 ± 1,2 ^c
Microondas						
35%	63,1 ± 0,2 ^b	8,7 ± 0,2 ^b	315 ± 16,3 ^b	120 ± 16,0 ^b	244 ± 15,8 ^b	44 ± 4,1 ^b

¹Média ± Desvio Padrão.

²Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey em nível de 5% de probabilidade.

As propriedades de pasta dos amidos naturais estudados no presente trabalho foram semelhantes aos encontrados por Peroni (2003) que avaliou estes amidos em RVA nas mesmas condições.

As propriedades de pasta dos amidos estudados mostraram que quando modificados por TTBU em forno convencional e microondas tenderam a apresentar um aumento no tempo para ocorrência de pico, na temperatura de pasta, na viscosidade final e na tendência a retrogradação. Estas tendências foram variáveis com as fontes de amido. Esta variação dos parâmetros de pasta também foi observada por Jacobs e Delcour (1998) para as diversas fontes de amido de cereais e tubérculos estudados.

Comparando-se os tratamentos térmicos dos amidos das fontes estudadas, sob 25% de umidade, foi observado que a viscosidade máxima e a intensidade de quebra foram maiores no tratamento por microondas, embora a viscosidade final e a tendência à retrogradação tenham sido menores em relação ao tratamento por forno convencional.

O amido da batata-doce tratado a 25% de umidade no forno convencional apresentou 30% de redução no pico de viscosidade e 97% na quebra. Quando tratado

no forno microondas esse amido a 25% de umidade apresentou 5,3% de aumento no pico de viscosidade e redução de 9,4% na quebra. Quando tratado a 35% de umidade no forno convencional esse amido apresentou um decréscimo no pico de viscosidade e no valor de quebra de 38,5% e 100%, respectivamente, e quando forno microondas, reduções de 12,8% no pico de viscosidade e de 74,5% na quebra.

O amido de mandioquinha-salsa tratado por TTBU em forno convencional (25%) apresentou redução do pico de viscosidade em 40% e redução de 97,4% na quebra. A mesma fonte de amido quando tratada em microondas a 35% de umidade teve um decréscimo do pico de viscosidade e quebra de 25% e 61,2%, respectivamente.

Os resultados encontrados por Vieira (2004) para tratamento térmico convencional (estufa, 100°C, 27% umidade, 16h.) de amidos de batata-doce, mandioquinha-salsa e gengibre demonstraram que o amido da batata-doce tratado apresentou 65% de redução no pico de viscosidade e 99% na quebra. Já o amido de mandioquinha-salsa apresentou queda de 58% na viscosidade máxima e de 99% na quebra.

As propriedades de pasta (Rapid Visco Analyser) do amido de sorgo vermelho modificado por TTBU em estufa de ar forçado (100°C, 16h, 24 e 27% umidade) foram comparadas com as do amido natural (3,5g amido, 25mL água) no trabalho de Adebawale et al. (2005a). Os amidos modificados apresentaram aumento dos parâmetros de propriedade de pasta (temperatura de pasta, pico de viscosidade, quebra, viscosidade final e tendência a retrogradação) nas umidades de 24 e 27%. A temperatura de pasta e a viscosidade final, em ambas as umidades aumentaram. O pico de viscosidade teve um acréscimo de 23% (24% de umidade) e de 31% (27% de umidade). A quebra teve um aumento de 45% para a amostra a 24% de umidade e de 57% para a amostra a 27% de umidade. Houve um aumento de 11% (24% de umidade) e 25% (27% de umidade) da tendência de retrogradação.

A tendência a retrogradação dos amidos de batata-doce modificados nas umidades de 25% e 35% por forno convencional e microondas superou a do amido natural. Já os amidos de mandioquinha-salsa natural e modificados por TTBU apresentaram uma tendência a retrogradação menos evidente que os de batata-doce.

5 CONSIDERAÇÕES GERAIS

No presente trabalho foram estudados os efeitos da modificação física na estrutura interna do grânulo dos amidos de batata-doce e mandioquinha-salsa, permitindo considerar que:

- Os amidos de batata-doce e de mandioquinha-salsa natural e tratados por TTBU avaliados por microscopia eletrônica de varredura apresentaram aparências típicas da fonte e não sofreram alterações morfológicas após o TTBU, quer aplicado pelo forno convencional, quer pelo de microondas.
- O teor de amilose do amido de batata-doce modificado por TTBU no microondas não se mostrou diferente do teor presente no amido natural, porém apresentou menor teor do que o amido tratado em forno convencional em ambas as umidades. O amido de mandioquinha-salsa tratado em forno convencional não diferiu do natural, já o tratamento por microondas aumentou o teor de amilose nos amidos, principalmente a 35% de umidade. De forma sumarizada, o aumento de amilose decorrente do TTBU ocorreu de modo não padronizado para as diferentes fontes de amido.
- O tratamento por TTBU não alterou o padrão de cristalinidade dos amidos estudados, porém estes apresentaram reorientação cristalina com alterações nos espaços interplanares, com aumento de intensidade em alguns picos e decréscimo em outros nos perfis de difração de raio-x. Pelo difratograma de raio-x observa-se que dentre os tratamentos, o microondas, a 25% de umidade foi o mais afetado e os amidos tratados com o forno convencional assemelharam-se ao natural.
- A suscetibilidade dos amidos pela alfa-amilase de pâncreas suíno aumentou após todos os TTBU estudados, devido provavelmente aos rompimentos e rearranjos cristalinos que facilitaram o ataque da enzima. O menor aumento foi observado no amido de batata-doce tratado no microondas a 25% de umidade, cuja suscetibilidade aproximou-se mais do natural. Sob maior umidade, os amidos

tiveram maior aumento da suscetibilidade enzimática. O amido de batata-doce teve o forno como tratamento mais efetivo em aumentar a suscetibilidade, já o amido de mandioquinha-salsa foi mais afetado pelo microondas. Neste parâmetro, a umidade das amostras pareceu afetar mais que o tipo de tratamento térmico.

- O TTBU reduziu o fator de expansão dos grânulos de amido de ambas as fontes, nas condições de tratamento estudadas. A expansão foi menor no forno convencional do que no microondas. E quanto mais úmido o amido, menor a expansão observada.
- Os parâmetros de viscosidade aumentados pela modificação por TTBU, exceto no microondas a 25%, foram: temperatura de pasta, tempo de pico, viscosidade final e tendência à retrogradação. Entretanto, o pico de viscosidade e a quebra diminuíram após o tratamento dos amidos. Tais alterações, entretanto, foram variáveis com o tipo de tratamento térmico. As propriedades de pasta de ambos os amidos tratados em microondas a 25% foram as menos afetadas pelo TTBU, assemelhando-se mais às do amido natural. As maiores reduções de quebra (estabilidade frente a altas temperaturas sob cisalhamento) foram observadas no amido de batata-doce em forno convencional a 35% e no de mandioquinha-salsa em forno a 25% de umidade. A tendência a retrogradação aumentou principalmente para os amidos tratados em forno a 25%.
- Uma das possíveis explicações para o fato de o tratamento por microondas ter modificado menos intensamente os amidos é que ocorre elevação gradual da temperatura (35 a 90°C) durante o processo, que durou 1 hora e no forno convencional a temperatura foi mantida constante (90°C) pelo período de 16 horas. Estudos subseqüentes poderiam avaliar um maior tempo de tratamento por microondas.

6 CONCLUSÕES

O tratamento térmico sob baixa umidade, nas condições do estudo, resultou em variações significativas nas características avaliadas (teor de amilose, intensidades de pico de difração de raio-x, suscetibilidade enzimática, fator de expansão e propriedades de pasta) para os amidos de ambas as fontes estudadas. Tais variações evidenciam modificações na estrutura granular interna dos amidos, tanto em áreas cristalinas como amorfas do grânulo.

As alterações conferidas pelo TTBU, entretanto, foram variáveis com o tipo de tratamento térmico aplicado, o teor de umidade das amostras e também com a fonte de amido. De um modo geral, o forno convencional modificou mais intensamente as propriedades dos amidos, proporcionando maiores alterações da cristalinidade, aumento do teor de amilose (batata-doce), redução do fator de expansão dos grânulos e modificações mais acentuadas nos perfis de viscosidade e nas propriedades de pasta. O forno de microondas aumentou mais o teor de amilose (mandioquinha-salsa).

O teor de umidade das amostras parece ser determinante na alteração de algumas características do amido, considerando-se que, independentemente da fonte e tipo de tratamento térmico, as umidades mais elevadas promoveram maior digestibilidade enzimática e maior redução da expansão.

Considerando, entretanto, que a qualidade de um amido é definida em função de sua finalidade de uso, pode-se optar dentre os diferentes métodos estudados, a intensidade de modificação desejada para o mesmo.

REFERÊNCIAS

ADEBOWALE, K.O.; AFOLABI, T.A.; OLU-OWOLABI, B.I. Hydrothermal treatments of Finger millet (*Eleusine coracana*) starch. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 19, p. 974–983, 2005.

ADEBOWALE, K.O.; OLU-OWOLABI, B.I.; OLAYINKA, O.O.; LAWAL, O.S. Effect of heat-moisture treatment and annealing on physicochemical properties of red sorghum starch. **African Journal of Biotechnology**, Abraka, v. 4, n. 9, p. 928-933, 2005a.

ADEBOWALE, K.O.; OLU-OWOLABI, B.I.; OLAWUMI, K.O.; LAWAL, O.S. Functional properties of native, physically and chemically modified breadfruit (*Artocarpus artilis*) starch. **Industrial Crops and Products**, Tucson, v. 21, p. 343-351, 2005b.

ALTON, W.J. Microwave pasteurization of liquids. **Society of Manufacturing Engineers Paper**, Detroit, v. 2, p. 98 –211, 1998.

AMYLOSE/AMYLOPECTIN, Co Wicklow: Megazyme International Ireland, 2006, 8 p.

ANDERSON, A.K.; GURAYA, H.S. Effects of microwave heat-moisture treatment on properties of waxy and non-waxy rice starches. **Food Chemistry**, London, v. 97, p. 1–6, 2005.

ANDERSON, A.K.; GURAYA, H.S.; JAMES, C.; SALVAGGIO, L. Digestibility and pasting properties of rice starch heat-moisture treated at the melting temperature. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 54, p. 401–409, 2002.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY - AOAC. **Official methods of analysis of the association of analytical chemistry**. 18 th ed. Arlington, 2006. 1141 p.

BELITZ, H.-D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. Carbohydrate. In: _____. **Food chemistry**. 3rd ed. Garching: Springer, 2004. chap. 4, p. 245-339.

BELLO-PÉREZ, L.A.; MONTEALVO, M.G.M.; ACEVEDO, E.A. Almidón: definición, estructura y propiedades. In: LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. **Carbohidratos em alimentos regionais iberoamericano**. São Paulo: Edusp, 2006. cap. 1, p. 17-46.

BENMOUSSA, M.; SUHENDRA, B.; ABOUBACAR, A.; HAMAKER, B.R. Distinctive sorghum starch granule morphologies appear to improve raw starch digestibility. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 58, p. 92–99, 2006.

BERTOLINI, A.C. **Avaliação de fécula e farelo de mandioca como substratos para produção de ciclodextrinas**. 1995. 142 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1995.

BILIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, Ottawa, v. 69, p. 60–78, 1991.

BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. Carboidratos. In: _____. **Química do processamento de alimentos**. 3. ed. São Paulo: Varela, 2001. cap. 4, p. 47-77.

BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. **Introdução à química de alimentos**. 3. ed. São Paulo: Varela, 2003. 238 p.

BUENO, S.C.S. **Produção de mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza* B) utilizando diferentes tipos de propágulos**. 2004. 93 p. Tese (Doutorado em Ciências Agrárias) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

BLANSHARD, J.M.V. Starch granule structure and function: a physicochemical approach. In: GALLIARD, T. **Starch**: properties and potential. Chichester: Wiley, 1987. chap. 2, p. 16-54.

CEREDA, M.P (Coord.). **Propriedades gerais do amido**. Campinas: Fundação Cargill, 2001. v.1, 224 p. (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas).

CEREDA, M.P; VILPOUX, O.; DEMIATE, I.M. Amidos modificados. In: CEREDA, M.P (Coord.). **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. Campinas: Fundação Cargill, 2003. cap. 12, p. 246-332. (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas).

CIACCO, C.F.; CRUZ, R. **Fabricação de amido e sua utilização**. São Paulo: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982. 152 p. (Série Tecnologia Agroindustrial, 7).

COLLADO, S. L.; CORKE, H. Heat-moisture treatment effects on sweetpotato starches differing in amylose content. **Food Chemistry**, London, v. 65, p. 339-346, 1999.

COLONNA, P.; BULEON, A.; MERCIER, C. Starch and enzymes: innovations in the products, processes and uses. **Chimicaoggi**, Nantes, p. 9-14, 1988.

CORDENUNSI, B.R. Utilização de novas técnicas de microscopia na caracterização do amido. In: LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. **Carboidratos em alimentos regionales iberoamericano**. São Paulo: Edusp, 2006. cap. 2, p. 49-62.

DOMINGUES, M.A.C. **Efeito da interação genótipo x ambiente no estado de São Paulo sobre parâmetros de qualidade do trigo e nas características físico-químicas e funcionais do amido**. 2002. 140 p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) – Universidade de Campinas, Campinas, 2002.

EERLINGEN, R.C.; JACOBS, H.; BLOCK, K.; DELCOUR, J.A. Effects of hydrothermal treatment on the rheological properties of potato starch. **Carbohydrate Research**, New York, v. 297, p. 347–356, 1997.

FAKHOURI, M.; RAMASWANY, H.S. Temperature uniformity of microwave heated foods as influenced by product type and composition. **Food Research International**, Ste. Anne de Bellevue, v. 26, p. 89–95, 1993.

FRANCO, C.M.L.; CIACCO, C.F. Efeito do tratamento térmico com baixa umidade sobre as propriedades físico-químicas de amostras comerciais de amido de milho e mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 15, n. 2, p. 112–117, 1995.

GALLANT, D.; BEWA, Q.H.; BOUCHET, B.; SZULIT, O.; SEALY, L. On ultra structural and nutritional aspects of some tropical tuber starch. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 34, p. 255–262, 1982.

GOMES, A.M.M.; SILVA, C.E.M.; RICARDO, N.M.P.S.; SASAKI, J.M.; GERMANI, R. Impact of annealing on the physicochemical properties of unfermented cassava starch (*polvilho doce*). **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 56, p. 419–423, 2004.

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

HAGIWARA, S.; ESAKI, K.; KITAMURA, S.; KURGE, T. Physical properties and digestion trial with amylose of heat-moisture treated starch granules. **Journal of Japanese Society of Starch Science**, Tokyo, v. 39, p. 175-182, 1992.

HIZUKURI, S. Starch: analytical aspects. In: Eliasson, A.C. **Carbohydrates in foods**. New York: Marcel Dekker, 1996. chap. 9, p. 347-430.

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

HOOVER, R.; VASANTHAN, T. Effect of heat moisture treatment on the structure and physicochemical properties of cereal, legume and tuber starches. **Carbohydrate Research**, New York, v. 252, p. 33-53, 1994.

HOOVER, R.; MANUEL, H. The effect of heat moisture treatment on the structure and physicochemical properties of normal maize, waxy maize, dull waxy maize and amylomaize V starches. **Journal of Cereal Science**, London, v. 23, p. 153-162, 1996.

JANE, J.L.; WANG, K.S.; MCPHERSON, A.E. Branch structure difference in starches of A and B-type x-ray pattern revealed by their naegeli dextrans. **Carbohydrate Research**, New York, v. 300, p. 21-227, 1997.

JACOBS, H.; DELCOUR, A.J. H. Hydrothermal Modifications of Granular Starch, with Retention of the granular Structure: A review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 46, p. 2895-2905, 1998.

KATAYAMA, K.; KOMAE, K.; KOHYAMA, K.; KATO, T.; TAMIYA, S.; KOMAKI, K. New sweet Potato line having low gelatinization temperature and altered starch structure, **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 54, p. 51-57, 2002.

KAWABATA, A.; TAKASE, N.; MIYOSHI, E.; SAWAYAMA, S.; KIMURA, T.; KUDO, K. Microscopic observation and X-ray diffractometry of heat-moisture treated starch granules. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 46, p. 463-469, 1994.

KULP, K.; LORENZ, K. Heat-moisture treatment of starches. I. Physicochemical properties. **Cereal Chemistry**, St Paul, v. 58, n. 1, p. 46-48, 1981.

KWEON, M.; HAYNES, L.; SLADE, L.; LEVINE, H. The effect of heat and moisture treatments on enzyme digestibility of AEWx, Aewx and aeWx corn starches. **Journal of Thermal and Calorimetry**, Budapest, v. 59, p. 571-586, 2000.

LANA, M.M. **Batata-doce**. Disponível em:

<http://www.cnph.embrapa.br/paginas/dicas_ao_consumidor/batata_doce.htm. Acesso em: 12 jan. 2007.

LAWAL, O.S.; ADEBOWALE, K.O. An assessment of changes in thermal and physico-chemical parameters of jack bean (*Canalia ensiformis*) starch following hydrothermal modifications. **European Food Research and Technology**, Dresden, v. 221, p. 631-638, 2005.

LELIEVRE, J.A. A comparison of the crystallinity of spherical and lenticular starch granules isolated from wheat grains. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 27, p. 2-3, 1975.

LEWANDOWICZ, G.; FORMAL, J.; WALKOWSKI, T. Effect of microwave radiation on physico-chemical properties and structure of potato and tapioca starches. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 34, p. 213-220, 1997.

LEWANDOWICZ, G.; FORMAL, J.; WALKOWSKI, T. Effect of microwave radiation on physico-chemical properties and structure of cereal starches. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 42, p. 193-199, 2000.

LINDEBOOM, N.; CHANG, P.R.; TYLER, R.T. Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule starch: a review. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 56, p. 89-99, 2004.

LINEBACK, D.R.; RASPER, V.P. Wheat carbohydrates. In: POMERANZ, Y. **Wheat: chemistry and technology**. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 1988. chap. 6, p. 277-372.

LOBO, A.R.; SILVA, G.M.L. Amido resistente e suas propriedades físico-químicas. **Revista de Nutrição**, Campinas, v.16, n.2, 2003. p 219-226.

LORENZ, K.; KULP, K. Cereal and root starch modification by heat–moisture treatment physico–chemical. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 34, n. 2, p. 50–54, 1982.

MADEIRA, N.R.; SOUZA, R.J. **Mandioquinha-salsa: alternative para o pequeno produtor**. Disponível em: <http://www.editora.ufla.br/Boletim/pdf/bol_60.pdf>. Acesso em: 12 jan. 2007.

MARUTA, I.; KURAHASHI, Y.; TAKANO, R.; HAYASHI, K.; KUDO, K.; HARA, S. Enzymic digestibility of reduced–pressurized, heat–moisture treated starch. **Food Chemistry**, London, v. 61, n. ½, p. 163–166, 1997.

MATSUGUMA, S.L. **Caracterização do amido de mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) nativo e modificado por oxidação**. 2006. 100p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.

MERMELSTEIN, N.H. Microwave food processing. **Food Technology**, Chicago, v. 43, n. 1, p. 117-126, 1989.

MERMELSTEIN, N.H. How food technology covered microwaves over the years. **Food Technology**, Chicago, v. 51, p. 82-84, 1997.

MIYOSHI, E. Effects of heat-moisture treatment and lipids on gelatinization and retrogradation of maize and potato starches. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v.79, p. 72-77, 2002.

MONTES, S.M.N.M.; GOLLA, A.R.; RAGA, A.; CERAVOLO, L.C. **Avaliação de acessos de batata-doce, *Ipomoea batatas* L., oriundos da Embrapa hortaliças na região de Presidente Prudente-SP**, Presidente Prudente. Disponível em: <http://www.biologico.sp.gov.br/biologico/v68_supl_raib/081.PDF>. Acesso em: 12 jan. 2007.

MOORTHY, N., S. Physical and functional properties of tropical tuber starches: A review. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 54, p. 559-592, 2002.

MORRISON, W.R.; TESTER, R.F.; GIDLEY, M.J. Properties of damaged starch granules II. Crystallinity, molecular order and gelatinisation of ball-milled starches. **Journal of Cereal Science**, London, v. 19, p. 209-217, 1994.

MUHRBECK, P. Annealing effects on potato starch functionality. In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL DE ALMIDÓN, 1996, Quito. **Anais...** Quito: Almidón, 1996. p. 123 – 128.

NODA, T.; TAKAHATA, Y.; NAGATA, T. Developing changes in properties of sweet potato starches. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 44, p. 405-409, 1992.

NODA, T.; TAKAHATA, Y.; SATO, T.; SUDA, I.; MORISHITA, T.; ISHIGURO, K.; YAMAKAWA, O. Relationships between chain length distribution of amylopectin and gelatinization properties within the same botanical origin for sweet potato and buckwheat. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 37, p. 153–158, 1998.

OLIVEIRA, D.R. **Propriedades sensoriais e nutricionais de biscoitos elaborados a base de fubá, farinha de soja desengordurada e amido de milho, cozidos por microondas**. 1993. 110 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura de Lavras, Minas Gerais, 1993.

PALAV, T.; SEETHARAMAN, K. Impact of microwave heating on the physico-chemical properties of a starch-water model system. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 67, p. 596–604, 2007.

PEREIRA, A. S. Valor nutritivo da mandioquinha-salsa. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.19, n.190, p.11-12, 1997.

PEREIRA, L.B. **Caracterização e suspensões e géis de amido de amaranto: efeito da adição de sacarose e NaCl nas propriedades reológicas e térmicas**. 2004. 167 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade de Campinas, Campinas, 2004.

PERERA, C.; HOOVER, R.; MARTIN, A.M. The effect of hydroxypropylation on the structure and physicochemical properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches. **Food Research International**, Ontario, v. 30, p. 235-247, 1997.

PEREZ, E.E.; BORNEO, R.; MELITO, C.G.; TOVAR, J. Chemical, physical and morphometric properties of Peruvian carrot (*Arracacia xanthorrhiza* B.), **Acta Científica Venezolana**, Caracas, v. 50, p. 240-244, 1999.

PERONI, F.H.G. **Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas**. 2003. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2003.

RAHMAN, S. Phase transitions in food. In: _____. **Food properties handbook**. Boca Raton: CRC Press, 1995. chap. 2, p. 87-173. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=DACD4Mi9K-AC&pg=PA146&ots=CdbrGFvILd&dq=starch+%2B+ray+x&sig=ol62BFaZVT4h1dJ3DtjMWC5dBoA#PPA1,M1>> Acesso em: 22. jun. 2007.

SAHA, B.C.; MATHUPALA, S.P.; ZEIKUS, J.G. Comparison of Amylopullulanase to α -amylase and pullulanase. In: LEATHAM, G.F.; HIMMEL, M.E. **Enzymes in biomass conversion**. Boston: American Chemical Society, 1991. chap. 27, p. 362-371.

SAIR, L. Heat-moisture treatment of starch. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v. 44, p. 8-26, 1967.

SANTACRUZ, S. **Characterisation of starches isolated from *Arracacha xanthorriza*, *Canna edulis* and *Oxalis tuberosa* and extracted from potato leaf**. 2004. 55 p. Tese (Doutorado em Ciências dos alimentos) - Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, 2004. Disponível em: <<http://diss-epsilon.slu.se/archive/00000658/01/Agraria486.pdf>>. Acesso em: 21 jun. 2007.

SARMENTO, S.B.S. **Caracterização da fécula de mandioca (*Marinhot esculenta* C.) no período de colheita de cultivares de uso industrial**. 1997. 126 p. Tese (Doutorado – Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

SHIN, I.; KIM, H.J.; HA, H.J.; LEE, S.H.; MOON, T.W. Effect of Hdrothermal Treatment on Formation and Structural Characteristics of Slowly Digestible Non-pasted Granular Sweet Potato Starch. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 7, p. 421-430, 2005.

SIGMA QUALITY CONTROL TEST PROCEDURE. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/sigma/enzyme%20assay/a3176enz.pdf>>. Acesso em: 29. mar. 2007.

SILVA, S.A., et al. Estudo termogravimétrico e calorimétrico da algaroba. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 4, p. 460-464, 2001.

SOMOGY, M. determination of blood sugar. **Journal of Biological Chemistry**, Baltimore, v.160, p.69-73, 1945.

STEVENSON, D.G.; BISWAS, A.; INGLETT, G.E. Thermal and pasting properties of microwaved corn starch. **Starch/ Stärke**, Weinheim, v. 57, n. 8, p. 347-353, 2005.

STUTE, H. Hidrothermal modification of starches: the difference between annealing and heat-moisture-treatment. **Starch/ Stärke**, Weinheim, v. 44, n. 6, p. 205-214, 1992.

SWINKELS, J.J.M. **Industrial starch chemistry**: properties, modifications and applications of starches. Veendam: Avebe, 1996. 48 p.

TESTER, F.R.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch structure and digestibility enzyme – substrate relationship. **World's Poultry Science Journal**, Ithaca, v. 60, p. 186-195, 2004.

TESTER, F.R; MORRISON, W. R. Swelling and gelatinization of cereal starches.I. effects of amylopectin, amylose, and lipids. **American Association of Cereal Chemistry**, St. Paul, v.67, p. 551-557,1990.

THOMAS, D.J.; ATWELL, W. **Practical for guides the food industry – starch**. St. Paul: Eagan Press, 1999. 94 p.

VIEIRA, F.C. **Efeito do tratamento com calor e baixa umidade sobre características físicas e funcionais dos amidos de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*), de batata-doce (*Ipomoea batatas*) e de gengibre (*Zingiber officinale*)**. 2004. 103 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

WILSON, W.; MACKINNON, I.; JARVIS, M. Transfer of heat and moisture during microwave baking of potatoes. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 82, p. 107–1073, 2002.

WOOLFE, J.A. Chemical composition. In:_____. **Sweet potato: an untapped food resource**. New York: Cambridge University Press, 2003. chap. 2, p. 41-117.

ZHANG, G.; HAMAKER, B.R. Low α -amylase starch digestibility of cooked sorghum flours and the effect of protein. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v.75, n. 5, p. 710-713, 1998.

ZOBEL, H.F. X-ray analysis of starch granules In: Wistler, R.L. **Methods in carbohydrates chemistry**, New York: Academic Press, 1964. v. 4, chap. 29, p. 109-143.

ZOBEL, H.F. Molecules to granules: A comprehensive starch review. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 40, p. 44-50, 1988.

ZOBEL, H.F.; YOUNG, S.N.; ROCCA, L.A. Starch gelatinization: An x-ray diffraction Study. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v.65, n. 6, p. 443-446, 1988.