UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos
Área de Bromatología

**Caracterização físico-química e funcional de amido de tuberosas
originárias da América do Sul: oca (*Oxalis tuberosa* Molina), olluco (*Ullucus
tuberosus* Caldas) e mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz e Pavón)**

Beatriz Valcárcel Yamani

Dissertação para obtenção do grau de
Mestre

Orientador:
Prof. Dr. Flavio Finardi Filho

São Paulo

2010

Beatriz Valcárcel Yamaní

**Caracterização físico-química e funcional de amido de tuberosas
originárias da América do Sul: oca (*Oxalis tuberosa* Molina), olluco (*Ullucus
tuberosus* Caldas) e mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz e Pavón)**

Comissão Julgadora
da
Tese para obtenção do grau de Mestre

Prof. Dr. Flavio Finardi Filho
Orientador/presidente

1º examinador

2º examinador

São Paulo, _____ de 2010.

A Deus pelo eterno amor.
Aos meus pais (in memoriam) e irmãos, pelo apoio e confiança.
Aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre na minha vida, por me guiar sempre, pelas forças para enfrentar todas as dificuldades, pelo amor e as oportunidades que me concedeu.

Ao professor Dr. Flavio Finardi Filho pela orientação, paciência, apoio e confiança durante a realização deste trabalho. Muito obrigada por me receber e por me ajudar a enriquecer a minha formação acadêmica.

Ao departamento de Alimentos e Nutrição Experimental FCF/USP e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos alimentos, pela oportunidade de realização deste trabalho e pela contribuição à minha formação acadêmica.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

Ao pessoal administrativo do Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental, especialmente Cleonice, Mônica e Edilson.

À professora Dra. Silvia M. Franciscato Cozzolino, especialmente ao técnico Alexandre, pela cordialidade na utilização de equipamentos do Laboratório de Minerais.

À professora Duclerk Fernandes Parra e ao técnico Eliosmar do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pela ajuda e disposição na utilização do DSC.

Ao professor Eng. Isaac Jamil Sayeg do laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental do Instituto de Geociências da USP, pelo uso do microscópio óptico e as dependências do laboratório.

Ao Professor Dr. Alfredo Tenuta Filho, especialmente à técnica Luciene Lauer do Laboratório de Química e Bioquímica de Produtos Animais pela amabilidade e facilidade no empréstimo de aparelhos e reagentes.

À professora Dra. Lígia Ferreira Gomes do Departamento de Análises Clínicas e Toxicológicas (FCF/USP), pela disponibilidade no uso dos microscópios óptico e de luz polarizada do Laboratório de Imunologia.

À professora Dulcinéia Abdalla do Departamento de Análises Clínicas e Toxicológicas, pela cordialidade na utilização das dependências do Laboratório de Bioquímica.

A Liz Zanchetta D'Agostino do Laboratório de Caracterização Tecnológica do departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, da Escola Politécnica da USP, pela amabilidade e colaboração na realização das micrografias de amido.

Ao Departamento Bioquímico-Farmacêutica pela utilização das dependências do laboratório de Tecnologia de Alimentos e ao técnico Alexadre pelo auxílio no uso do texturômetro.

Ao Laboratório de Cereais do Departamento de Tecnologia de Alimentos da UNICAMP, que possibilitou a utilização do Rapid Visco Analyzer (RVA), especialmente à técnica Alessandra Silva Coelho pela cordialidade e boa disposição.

Às professoras Silene Bruder Silveira Sarmento, Elizabete Wenzel de Menezes e Claudinéia Aparecida Soares pelas preciosas sugestões e conselhos durante o exame de qualificação.

Ao Daniel Granato pelo auxílio nas análises estatísticas indispensáveis deste trabalho.

Aos Professores Alfredo Tenuta Filho e Flavio Finardi pela orientação no programa PAE (Programa de Aprimoramento de Ensino), fundamental para complementar a minha formação.

Ao pessoal técnico e administrativo da biblioteca do Conjunto das Químicas, especialmente a Leila Aparecida Bonadio pela cordialidade e auxílio na revisão da bibliografia.

Às técnicas Lúcia, Tânia e Aline dos laboratórios de Química, Bioquímica e Biologia Molecular de Alimentos, pela Ajuda e boa disposição no uso de reagentes e aparelhos.

À técnica do laboratório Tatiana Garofalo Quintal pelo auxílio e boa disponibilidade.

À Joana de Almeida Santos pelo auxílio e pelos momentos de alegria que proporciona.

À Dra. Gerby Giovanna Rondán Sanabria, pelo apoio constante, paciência e amizade. Obrigada pelos conselhos e por estar sempre disposta a me ajudar.

Às amigas do laboratório Sinara Backes, Natalia Fagundes de Barros. Obrigada pela convivência e os momentos agradáveis.

Aos amigos deste e outros departamentos pela ajuda e amizade.

Às minhas irmãs Carmen Edith e Norma Elizabeth pelo amor, apoio constante e pelas forças que me brindaram. Aos meus irmãos Leo, José Raúl, José, Luis e Albert e aos meus sobrinhos Jhovanna, Sebastián e Fernandito. Sem vocês, eu não conseguiria chegar até aqui.

Aos meus amigos de agora e sempre Dery, Adelaida, Delia, Henry, Nilo, Luisa, Luis, Luis Enrique, Carola, Manuel e Samuelito pela amizade, compreensão, conselhos e apoio no momento certo.

À doutoranda Luz Rondán, pelos momentos de amizade e pelas lembranças que terei para sempre no meu coração.

A todos os parentes e amigos, que não mencionei, mas que de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho. Todos os que estiveram por perto, física ou emocionalmente, participando de uma forma ou de outra, me segurando nos momentos que mais precisei de apoio, ou me ensinando com palavras e exemplos, todos contribuíram para melhorar o meu aprendizado e me enriquecer como pessoa. Agradeço a Deus e vocês por ter me dado a oportunidade de viver esta experiência.

RESUMO

VALCÁRCEL, Y. B. **Caracterização físico-química e funcional de amido de tuberosas originárias da América do Sul: oca (*Oxalis tuberosa* Molina), olluco (*Ullucus tuberosus* Caldas) e mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz e Pavón).** 2010, 104p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

A região dos Andes é conhecida por sua grande diversidade genética em vegetais, sobretudo raízes e tubérculos, que apresentam elevado teor de nutrientes. A população rural da região utiliza os tubérculos como alimentos principais do consumo diário, sendo alguns deles a oca (*Oxalis tuberosa* Molina), o olluco (*Ullucus tuberosus* Caldas) e a mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz e Pavón), os quais apresentam cores e sabores particulares. Neste trabalho tais alimentos e suas respectivas frações amiláceas foram avaliados quanto à composição. O amido foi caracterizado quanto às propriedades físicas, físico-químicas e funcionais. As amostras obtidas em mercado local de Arequipa – Perú apresentaram diferenças significativas no rendimento de extração do amido. Quando observados por microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica, os grânulos de amido de oca apresentaram morfologia principalmente elipsoide e oval e comprimentos de até 54,30 µm. Grânulos de amido de olluco com comprimentos de até 32,09 µm apresentaram formatos elipsoide, oval, cônico, em forma de pêra e prismático. Os grânulos de amido de mashua com formas esféricas e ovais truncadas apresentaram os menores comprimentos, até 16,29 µm. O conteúdo de fósforo variou: 0,044% (oca), 0,047% (olluco) e 0,081% (mashua). A porcentagem de amilose foi de 27,60 % (oca), 26,49 % (olluco) e 27,44 % (mashua). O amido de olluco apresentou menor poder de intumescimento, formando géis mais opacos e menos duros. Os três amidos mostraram a mesma estabilidade quando mantidos sob refrigeração e apresentaram elevada sinérese sob temperaturas de congelamento, com variação de 40,28% até 74,42 % para amido de olluco. Os amidos apresentaram fácil cozimento, com elevados picos de viscosidade. Estas baixas temperaturas de gelatinização e a elevada estabilidade durante a refrigeração fazem destes amidos matérias-primas apropriadas para uso em diversos produtos e formulações que requeiram temperaturas brandas de processamento e que prescindam de congelamento.

Palavras-chave: oca, olluco, mashua, amido, propriedades funcionais, propriedades térmicas.

ABSTRACT

VALCÁRCEL, Y. B. **Physico-chemical and functional characterization of tuber starches originating in South America: oca (*Oxalis tuberosa* Molina), olluco (*Ullucus tuberosus* Caldas) and mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón).** 2010, 104p. These - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

The Andean region is known for its great genetic diversity in plants, especially roots and tubers, which have a high nutrient content. The rural population on the region consumes them as staple food daily. Oca (*Oxalis tuberosa* Molina), olluco (*Ullucus tuberosus* Caldas) and mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón) are the most consumed which are characterized by distinct colors and flavors. In the present work, these foods and their starchy fractions were evaluated in relation to its composition. Starch physical, physical-chemical and functional properties were characterized. Samples obtained from a local market in Arequipa - Peru showed significant differences in starch extraction yield. When observed by scanning electron microscopy and optical microscopy, oca starch granules showed morphology mainly ellipsoidal and oval, with sizes up to 54.30 μm . The olluco starch granules had sizes up to 32.09 μm with ellipsoid, oval, conical, pear-shaped and prismatic shapes. Mashua starch granules with spherical and oval truncated shapes showed smaller dimensions up to 16.29 μm . The phosphorus content varied: 0,044% (oca), 0,047% (olluco) and 0,081% (mashua). The percentage of amylose was 27.60 % (oca), 26.49 % (olluco) and 27.44 % (mashua). Olluco starch showed lower swelling power forming gels more opaque and less hardness. The three starches exhibited the same stability when kept under refrigeration and showed higher syneresis under freezing temperatures, with a variation of 40,28 % to 74.42 % for olluco starch. The results showed easy cooking starches with high peak viscosity. These low temperatures of gelatinization and high stability during the refrigeration make these starches suitable for use in various products and formulations that require milder processing temperatures but without freezing.

Key words: oca, olluco, mashua, starch, functional properties, thermal properties.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	3
2.1	OCA (<i>Oxalis tuberosa</i> Molina)	3
2.2	OLLUCO (<i>Ullucus tuberosus</i> Caldas)	6
2.3	MASHUA (<i>Tropaeolum tuberosum</i> Ruiz e Pavón)	8
2.4	PRODUÇÃO, TÉCNICAS DE CONSERVAÇÃO E CONSUMO	11
2.5	AMIDO	13
2.5.1	AMILOSE	18
2.5.2	AMILOPECTNA	21
2.5.3	MATERIAL INTERMEDIARIO	26
2.5.4	OUTROS CONSTITUINTES MENORES	27
2.6	PROPRIEDADES FUNCIONAIS DOS AMIDOS	29
2.6.1	INTUMESCIMENTO E SOLUBILIDADE	29
2.6.2	PROPRIEDADES DA PASTA	30
2.6.3	ANÁLISE TÉRMICA	33
2.6.4	CLARIDADE DA PASTA	34
2.6.5	RETROGRADAÇÃO	36
2.6.6	TEXTURA	37
3	OBJETIVOS	39
3.1	Objetivo geral	39
3.2	Objetivos específicos	39

4	MATERIAL E MÉTODOS.....	40
4.1	MATERIAL.....	40
4.1.1	Vegetais.....	40
4.1.2	Reagentes.....	40
4.2	MÉTODOS.....	41
4.2.1	Isolamento dos grânulos de amido.....	41
4.2.2	Composição físico-química.....	42
4.2.3	Amido.....	43
4.2.4	Amilose aparente	44
4.2.5	Açúcares solúveis totais	45
4.2.6	Propriedades funcionais	45
4.2.7	Propriedades térmicas	47
4.2.8	Propriedades de textura.....	48
4.2.9	Análises Microscópicas.....	48
4.3	Análise estatística.....	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1	Rendimento de extração dos amidos de oca, olluco e mashua.....	50
5.2	Composição química de tuberosas e amidos de oca, olluco e mashua	51
5.3	Poder de intumescimento, solubilidade e capacidade de absorção de água.....	55
5.4	Claridade da pasta	58
5.5	Estabilidade ao congelamento e refrigeração	61
5.6	Calorimetria diferencial de varredura	64

5.7	Propriedades da pasta	67
5.8	Propriedades de textura	70
5.9	Microscopia eletrônica de varredura e tamanho dos grânulos de amido	72
5.10	Microscopia de luz polarizada	83
6	CONCLUSÕES	86
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Oca. A: Tubérculo maduro, B: Variedade de tamanhos encontrados, C e D: Corte transversal e longitudinal mostrando o cilindro vascular.4
- Figura 2** - A oca é uma planta herbácea anual, que possui talhos cilíndricos e cresce entre 20 e 40 cm. A: Cultivo em fileira de oca. B: Planta C: planta com floração que apresenta os tubérculos em crescimento. D: Raiz de oca mostrando os tubérculos imaturos.5
- Figura 3** – Olluco. A: Tubérculo maduro e corte transversal mostrando o cilindro vascular. B: Variedade de tamanhos encontrados.....6
- Figura 4** – A planta do olluco apresenta ramas suculentas que levam folhas amplas, na área da raiz se formam os tubérculos ricos em amido. A: Cultivo em fileira de olluco. B: Planta. C e D: Planta apresentando os tubérculos em crescimento.....7
- Figura 5** – Mashua. A: Tubérculo maduro. B: Corte transversal mostrando o cilindro vascular. C: Variedade de tamanhos encontrados.....9
- Figura 6** – Cultivo da mashua em zonas alto andinas. A: cultivo em fileira da mashua. B: Planta. C e D: Planta apresentando os tubérculos em crescimento.10
- Figura 7** – Modelo proposto para a síntese de amido em órgãos de armazenamento. Fonte: Kossmann e Lloyd (2000).15
- Figura 8** – Estrutura da amilose: Molécula linear contendo ligações $\alpha(1-4)$ que pode levar algumas ligações $\alpha(1-6)$ moderadamente longas (Fonte: Tester; Karkalas, 2002). .19
- Figura 9** – Estrutura da amilopectina: Molécula ramificada contendo ligações $\alpha(1-4)$ e $\alpha(1-6)$ (Fonte: Tester; Karkalas, 2002).21
- Figura 10** – Representação esquemática da estrutura e organização molecular da amilopectina. (1) Estrutura de um grânulo de amido contendo pilhas de lamelas microcristalinas separadas por anéis de crescimento. (2) Visão ampliada das regiões amorfas e cristalinas (3) Estruturas de dupla hélice formadas por cadeias adjacentes de amilopectina dando origem às lamelas cristalinas onde os pontos de ramificação

constituem as regiões amorfas. (4) Classificação das cadeias de amilopectina em tipos A, B e C (Adaptado de: Tester; Karkalas; Qi, 2004; Pereira, 2008).23

Figura 11 – Visão geral da estrutura dos grânulos de amido em diferentes níveis de organização (Fontes: Gallant et al., 1997; Buleón, 1998).25

Figura 12 – Curva de empastamento obtido em RVA, mostrando os parâmetros comumente medidos. (Adaptado de Yamin et al., 1999).33

Figura 13 – Poder de intumescimento dos amidos de oca, olluco e mashua em função da temperatura.56

Figura 14 – Percentual de solubilidade de amidos de oca olluco e mashua em função da temperatura.57

Figura 15 – Capacidade de absorção de água em amidos de oca, olluco e mashua em função da temperatura.58

Figura 16 - Claridade de pasta dos amidos de oca, olluco e mashua em função do tempo de armazenamento.....59

Figura 17 – Sinérese em géis de amido de oca, olluco e mashua em função do tempo de armazenamento sob congelamento.62

Figura 18 – Termogramas dos amidos de oca (A), olluco(B) e mashua (C).....65

Figura 19 – Viscoamilograma dos amidos de oca, olluco e mashua.68

Figura 20 - Gráfico da análise do perfil da textura (TPA): (A) oca, (B) mashua e (C) olluco.71

Figura 21 – Morfologia dos grânulos de amido isolado de oca observados por MEV....75

Figura 22 - Morfologia dos grânulos de amido isolado de olluco observados por MEV.76

Figura 23 - Morfologia dos grânulos de amido isolados de mashua observados por MEV77

Figura 24 – Microscopia eletrônica de varredura de amostras liofilizadas de oca.79

Figura 25 –Microscopia eletrônica de varredura de amostras liofilizadas de olluco.....	80
Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura de amostras liofilizadas de mashua. ...	81
Figura 27 – Microscopia óptica (izquierda) e de luz polarizada (direita) de grânulos de amido de oca (A), olluco (B) e mashua (C).....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Superfície colhida de oca, olluco e mashua no Perú, período 2000 – 2007	12
Tabela 2 – Volume de produção de oca, olluco e mashua no Perú, período 2000 – 2007 (Milhares de toneladas)	12
Tabela 3 – Propriedades avaliadas na análise do perfil de textura (TPA).....	38
Tabela 4 – Rendimento de extração dos amidos de oca, olluco e mashua.	50
Tabela 5 – Composição química das tuberosas e dos amidos de oca, olluco e mashua	52
Tabela 6 – Propriedades térmicas de amidos de oca, olluco e mashua.	64
Tabela 7 - Propriedades de pasta em amidos de oca, olluco e mashua determinadas pelo RVA.	67
Tabela 8 – Propriedades de textura de geis de amidos de oca, olluco e mashua.	70
Tabela 9 – Distribuição do tamanho dos grânulos de amido de oca, olluco e mashua.	73

LISTA DE ABREVIATURAS

AOAC	Association of Official Analytical Chemistry
BU	Base úmida
BS	Base seca
cP	Centipoison
DP	Grau de polimerização
DSC	Differential Scanning Calorimetry/Calorimetria Diferencial e Varredura
FFA	Ácidos graxos livres
ICC	International Association of Cereal Chemistry
LPL	Lisofosfolipídeos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ND	Não determinado
RVA	Analisador Rápido de Viscosidade
SBE	Enzima Ramificadora do Amido
SDBE	Enzima Desramificadora de Amido
SS	Amido Sintase
TPA	Análise do Perfil de Textura
TPS	Tripolifosfato de sódio
T_o	Temperatura início
T_p	Temperatura pico
T_c	Temperatura conclusão
ΔH_{gel}	Entalpia de gelatinização

1 INTRODUÇÃO

A Região dos Andes é conhecida por sua grande diversidade genética em vegetais que apresentam elevado teor de nutrientes. Os tubérculos destacam-se pela importância na dieta regional e pela variedade de formatos, aromas e hábitos de consumo, sobretudo da população rural andina. Entre eles encontram-se a oca (*Oxalis tuberosa* Molina), o olluco (*Ullucus tuberosus* Caldas) e a mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz e Pavón), que nos últimos anos apresentaram aumento significativo de consumo fora dos seus locais de origem. A oca e o olluco atualmente são cultivados em países como México e Nova Zelândia onde são apreciadas por apresentar cores e sabores peculiares (ARBIZU; TAPIA, 1994; HERNÁNDEZ-MEDINA et al., 2008; FLETCHER; FLETCHER, 2001).

A tendência atual é a de se consumir produtos naturais, despertando o interesse no estudo de novas fontes de amido que pudessem substituir os amidos modificados quimicamente. Dessa forma, as indústrias de alimentos e os produtores encontram-se interessados na identificação e no desenvolvimento de espécies que produzam amidos com características físico-químicas específicas, que possam abrir novos mercados. Por essa razão, nos últimos anos, intensificaram as pesquisas relacionadas a novas fontes de amido para conhecer as suas propriedades e prováveis aplicações. Assim, diversos estudos foram feitos para caracterizar amidos presentes em alimentos como: mandioca (SILVA; CABELLO, 2006; APLEVICZ, 2006; BUTARELO et al., 2004), mandioquinha-salsa (*Arracaccia xanthorrhiza*) (PIRES, 2005), biri (*Canna edulis*), gengibre (*Zingiber officinale*), araruta (*Maranta arundinacea*), batata-doce (*Ipomoea batatas*), e inhame (*Dioscorea alata*) (PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006), oca (SANTACRUZ, 2004; HERNANDEZ-LAUZARDO et al., 2004), entre outros.

Recentemente Rondán-Sanabria e Finardi-Filho (2009) estudaram diversas características físico-químicas como morfologia, teor de amido total e amilose, viscosidade, turbidez, retenção de água e textura do amido de maca (*Lepidium meyenii*), outra planta nativa da região Andina que se desenvolve em altitudes semelhantes às de cultivo de oca, olluco e mashua. Essa raiz apresenta um amido com propriedades físico-químicas e funcionais

desejáveis para alguns tipos de produtos comercializados que necessitem baixas temperaturas de processamento e armazenamento.

Frente a isso, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a possível utilização destes tubérculos como novas fontes de amido e ampliar o conhecimento das propriedades físico-químicas e funcionais do amido presente nas tuberosas de consumo regional: oca, olluco e mashua.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 OCA (*Oxalis tuberosa* Molina)

A oca (**Figura 1**), pertencente à classe *Dicotyledoneae*, ordem Geraniales, família Oxalidaceae e gênero *Oxalis*, é provavelmente, depois da batata, a tuberosa mais conhecida na região Andina. Este tubérculo originário do altiplano Peruano-Boliviano é cultivado na região Andina, compreendendo a Venezuela, Colômbia, Chile e Argentina, adaptando-se a diferentes temperaturas e em altitudes entre 3000 e 4000 m (SPERLING; KING, 1990) onde é conhecida por diversos nomes como: *macachin*, *ibia*, *quiba*, *papa extranjera*, entre outros.

A oca é comumente semeada em conjunto com o olluco e a mashua em porções de terra de 30 até 1000 m², prática esta, que dificulta conhecer sua verdadeira área total cultivada e a produção resultante dela. Os tubérculos são muito susceptíveis às deformações quando cultivados em solos duros, o que ocasionaria uma diminuição no tamanho e no rendimento da produção. A reprodução do cultivo é feita por meio de replantio dos mesmos tubérculos, tendo influências da temperatura e do fotoperíodo sobre o crescimento da planta e, por conseguinte, a formação do tubérculo (**Figura 2**) (ARBIZU; TAPIA, 1994; PATIÑO, 1998).

Os tubérculos de oca alcançam a maturação em pelo menos oito meses apresentando tamanhos entre 5 a 15 cm e formatos variados, podendo ser elipsoidais, claviformes, cilíndricos, ovóides, entre outros bem como apresentar cores brilhantes como branco, amarelo, vermelho, lilás e uma pigmentação escura quase preta (ARBIZU; TAPIA, 1994).

A exposição ao sol durante alguns dias após a colheita representa um tratamento prévio à utilização da oca. Este processo ajuda a melhorar o seu sabor fazendo com que o alimento seja mais doce devido à conversão do amido em açúcares (JACOBSEN; MUJICA; ORTIZ, 2003).

Figura 1 – Oca. A: Tubérculo maduro, B: Variedade de tamanhos encontrados, C e D: Corte transversal e longitudinal mostrando o cilindro vascular.

No México o cultivo da oca – comumente conhecida como “papa extranjera” – foi introduzido há aproximadamente dois séculos e desde 1860 na Nova Zelândia, onde é conhecida como “Yam” (FLETCHER; FLETCHER, 2001). Seu cultivo apresentou popularidade nos últimos 20 anos, sendo mais comum o cultivar que apresenta uma tonalidade que varia de rosa a vermelho (HERNANDEZ-LAUZARDO et al., 2004; SPERLING; KING, 1990; ARBIZU; TAPIA, 1994).

Em geral, a oca, assim como os outros membros do gênero das oxalidáceas, contém oxalato, um quelante que bloqueia a biodisponibilidade do cálcio (HOLLOWAY et al., 1989). Por outro lado, Ross et al. (1999) verificaram que a oca cultivada na Nova Zelândia, contém níveis relativamente elevados de oxalatos solúveis em água (ácido oxálico associado ao Na^+ ou K^+). Este conteúdo, no entanto, é menor do que o ácido oxálico presente em alguns alimentos comumente consumidos como o espinafre (*Spinacia oleracea*), normalmente associados à ligação com Fe^{++} e Ca^{++} durante a digestão, tornando esses cátions indisponíveis para o organismo.

Figura 2 - A oca é uma planta herbácea anual, que possui talhos cilíndricos e cresce entre 20 e 40 cm. A: Cultivo em fileira de oca. B: Planta C: planta com floração que apresenta os tubérculos em crescimento. D: Raiz de oca mostrando os tubérculos imaturos.

Em relação ao valor nutricional, segundo o National Research Council (1989), os tubérculos da oca mostram alta variação, sendo que a maioria apresenta valores nutricionais tão bons ou melhores que a batata (*Solanum tuberosum*). Em média a oca contém 84,1 % de água, 1,1 % de proteína e 0,6 % de lipídeos. A diferença, cerca de 14 %, é atribuída aos carboidratos, sendo a sacarose o principal açúcar presente. Além disso, contem mais cálcio, ferro, riboflavina e ácido ascórbico do que a batata, milho (*Zea mays*) e arroz (*Oryza sativa*) (GROSS et al., 1989; SANGKETKIT et al., 1999).

2.2 OLLUCO (*Ullucus tuberosus* Caldas)

O olluco (**Figura 3**) é cultivado desde os Andes venezuelanos ao noroeste argentino e nordeste chileno, em altitudes entre 2400 e 4200 m, onde é geralmente consumido pelos agricultores que vivem na região (ARBIZU; TAPIA, 1994). Esta planta pertencente à classe *Dicotyledoneae*, ordem Solanales, família Bacellaceae e gênero *Ullucus* pode também ser conhecida como *mellico*, *ulluco* ou *papa lisa* (BARRERA; TAPIA; MONTEROS, 2004).

Figura 3 – Olluco. A: Tubérculo maduro e corte transversal mostrando o cilindro vascular. B: Variedade de tamanhos encontrados.

A planta do olluco (**Figura 4**), compacta e ereta, alcança uma estatura de 20 a 50 cm (ARBIZU; TAPIA, 1994) e produz tubérculos ricos em amido. Estes tubérculos podem ser esféricos com 2 e 10 cm de largura ou alongados de 2 a 15 cm de comprimento (SPERLING; KING, 1990; BUSCH et al., 2000). Uma grande quantidade de cores brilhantes na casca é apresentada entre as cultivares, incluindo branco, amarelo, alaranjado, vermelho, verde e

rosado. Outras variedades ainda apresentam cores manchadas ou rajadas. A polpa geralmente é de cor amarela e possui uma textura suave e um sabor agradável (ARBIZU; TAPIA, 1994).

Figura 4 – A planta do olluco apresenta ramas suculentas que levam folhas amplas, na área da raiz se formam os tubérculos ricos em amido. A: Cultivo em fileira de olluco. B: Planta. C e D: Planta apresentando os tubérculos em crescimento.

Algumas cultivares de olluco contém uma mucilagem presente no interior do tubérculo, composta por polímeros de carboidratos com elevado peso molecular, que contém dois ou mais diferentes tipos de monossacarídeos associados por ligações glicosídicas formadas nas células da planta (BUSCH et al., 2000). Essa mucilagem é assimilável, mas pode ser aproveitada em outras aplicações, e comumente é removida por lavagem, fricção ou pré-cocção antes de ser utilizada na preparação dos alimentos (ARBIZU; TAPIA, 1994; JACOBSEN; MUJICA; ORTIZ, 2003).

Como todos os tubérculos, o olluco apresenta grande proporção de água que pode ser de até 84%. Na base seca, observa-se uma elevada porcentagem de carboidratos (73,5% a 81,1%), lipídeos (0,1% a 1,4%), e minerais (2,8% a 4,0%) (VIMOS; NIETO; RIVERA, 1998). Segundo Gross et al. (1989), os principais açúcares presentes no olluco são a glicose e a frutose. O teor de proteínas varia entre 10,8% e 15,7%; o teor de vitaminas não é muito elevado, porém os níveis de vitamina A (3,77 mg equivalente de retinol) são maiores que os da oca (1,26 mg equivalente de retinol) e da batata que contem apenas traços (REPO; KAMEKO, 2004).

2.3 MASHUA (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz e Pavón)

A mashua (**Figura 5**) não é produzida na mesma escala como a oca e o olluco, e não é tão conhecida como as outras. A mashua pertence à classe *Dicotyledoneae*, ordem Geraniales, família Tropaeolaceae e gênero *Tropaeolum*. Em 1639 Bernabé Cobo deu uma explicação detalhada do tubérculo da mashua, enfatizando a sua similaridade com a oca no tamanho e na morfologia; além disso, o autor menciona os efeitos anti-afrodisíacos atribuídos à mashua e como foi utilizada pela força militar dos Incas. Tempo depois, em 1802, Ruíz e Pavón fizeram a primeira e ainda válida descrição botânica da mashua (GRAU et al., 2003).

A mashua apresenta inumeráveis nomes comuns que variam de acordo com o país e o idioma; na região andina é conhecida por: *Isaño, aña, apiñu, apiñamama, cubio, mashua, mashwa, ocaquisañu, yanaoca, oca negra, puel, páez puel*. Em Inglês: *anu, mashua, perennial nasturtium, tuber nasturtium*. Em Português: *capuchinha tuberosa* (BARRERA et al., 2004). Aparentemente o seu cultivo teve origem na Cordilheira dos Andes Centrais e pode ter sido espalhado por migrações pré-colombianas para a Colômbia e norte da Argentina e do Chile (ARBIZU; TAPIA, 1994).

Figura 5 – Mashua. A: Tubérculo maduro. B: Corte transversal mostrando o cilindro vascular. C: Variedade de tamanhos encontrados.

A planta da mashua (**Figura 6**) se desenvolve facilmente em terrenos pobres e apresenta elevados índices de área foliar, motivo pelo qual pode competir facilmente com qualquer outra erva daninha chegando a apresentar um índice de colheita de até 75 % (PATIÑO, 1998). Não há referências, porém, da sua introdução em outros países, possivelmente devido ao sabor do tubérculo não ser muito agradável quando ingerido pela primeira vez (ARBIZU; TAPIA, 1994).

Entre as principais características da mashua se encontram a elevada resistência às temperaturas de congelamento, a facilidade de ser cultivada em solos pobres, sem uso de fertilizantes e pesticidas, o elevado rendimento chegando inclusive a dobrar o da batata, e o efeito repelente contra nematóides e outros patógenos, motivo pelo qual é comumente associada com outros cultivos como batata e milho (PATIÑO, 1998; SURCO, 2004).

Figura 6 – Cultivo da mashua em zonas alto andinas. A: cultivo em fileira da mashua. B: Planta. C e D: Planta apresentando os tubérculos em crescimento.

Esta tuberosa, a quarta mais importante na região andina depois da batata, oca e olluco é uma planta anual; com tubérculos que apresentam forma cônica e cilíndrica, tamanhos entre 5 a 15 cm de comprimento e 3 a 6 cm de diâmetro, e com cores e formas que variam consideravelmente entre as variedades (GRAU et al., 2003).

O consumo da mashua permanece ainda limitado devido ao seu sabor ardido e aos alegados efeitos anti-afrodisíacos no homem, no entanto é usada na medicina folclórica como agente regulador menstrual, para o tratamento de doenças renais e úlceras cutâneas. À mashua são atribuídas propriedades antifúngicas, inseticidas, antinematóides, antibióticas e diuréticas (RAMALLO et al., 2004). Acredita-se que estes efeitos biológicos encontram-se relacionados

aos seus metabólitos secundários, os glicosinolatos, e que o sabor forte seja devido ao p-metoxibenzil isotiocianato. Além disso, existem indícios de que estes compostos presentes na mashua, e seus respectivos derivados, poderiam desempenhar um papel importante na prevenção do câncer (MITHEN et al., 2000).

Segundo Barrera et al. (2004), em relação ao seu valor nutritivo, a mashua é uma das tuberosas que possui a maior quantidade de vitamina C (77,37 mg em 100 g de produto integral). O conteúdo de pró-vitamina A expressado como equivalente de retinol (ER) identifica-a como a espécie mais rica em carotenos, com um teor médio de 73,56 ER/100 g de produto integral, em comparação com as outras tuberosas.

2.4 PRODUÇÃO, TÉCNICAS DE CONSERVAÇÃO E CONSUMO

A importância econômica desses tubérculos pode ser avaliada pela área plantada e o volume de produção (Tabelas 1 e 2). No Perú, no período 2000 - 2008 foram destinados até 26,96 hectares para o cultivo de olluco com uma produção aproximada de 156,40 mil toneladas. Até 22,50 hectares para a oca com 124,50 mil toneladas e até 6,81 hectares para a mashua com uma produção de até 37,10 mil toneladas (PERÚ, 2008). Os três tubérculos são produzidos na mesma zona agro-ecológica e seus requisitos de solo e práticas de cultivo são muito semelhantes aos da batata; por esta razão, geralmente são cultivadas em conjunto (ARBIZU; TAPIA, 1994). O cultivo destas tuberosas é realizado de forma rústica e os produtores não são criteriosos na escolha das variedades e das mudas para o plantio o que resulta em baixa produtividade. Por conseguinte, estes produtos são principalmente destinados ao consumo familiar ou para a comercialização em mercados locais (PASTOR, 2004).

Tabela 1 – Superfície colhida de oca, olluco e mashua no Perú, período 2000 – 2007 (Hectares)

Produto	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Oca	22,50	21,55	21,28	19,44	18,49	19,68	17,50	16,56
Olluco	25,58	25,75	24,05	22,89	21,91	23,92	25,13	26,96
Mashua	6,70	6,81	6,43	6,65	6,30	6,31	5,60	5,31

Fonte: Perú: Compendio Estadístico 2008.

Tabela 2 – Volume de produção de oca, olluco e mashua no Perú, período 2000 – 2007 (Milhares de toneladas)

Produto	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Oca	122, 4	119, 6	124, 5	116, 1	105, 8	114, 1	103, 0	95, 5
Olluco	142,0	143,9	134,8	135,6	120,6	135,3	144,9	156,4
Mashua	34,6	35,5	35,7	37,1	35,5	33,6	32,2	30,5

Fonte: Perú: Compendio Estadístico 2008.

As técnicas de conservação geralmente compreendem formas rudimentares de desidratação e secagem.

A oca conserva-se por muito tempo após a desidratação e secagem por exposição ao sol, resultando um produto final de cor escura, mas quando a secagem é feita na sombra, o produto adquire cor branca. O olluco, por outro lado, se conserva mediante processos de semicocção/branqueamento, podendo ser posteriormente congelado e seco à sombra, com manutenção da cor original da casca. Igualmente a mashua, além da desidratação e secagem também é conservada mediante a cocção e colocada sob refrigeração, sendo consumida tal qual ou adicionada em sorvetes e sobremesas (JACOBSEN et al., 2003).

Há iniciativas de uso industrial destes tubérculos visando: aproveitar melhor estas culturas, que apresentam grande importância alimentar em certas regiões andinas; promover o desenvolvimento de produtos com oportunidades de mercado; explorar a facilidade dessas

espécies de se adaptarem a diversas condições climáticas; possibilitar alto retorno econômico aos produtores e empregá-las de modo diversificado durante o processamento. No caso da oca há iniciativas para produzir geléias, “chips” desidratados, farinha, sucos ou vitaminas, confeitos, álcool e para obter oxalatos (PATIÑO, 1998; YENQUE-DEDIOS et al., 2007). O ulluco, além de apresentar potencial para a produção de “chips” (CENTRO INTERNACIONAL DE LA PAPA, 2007), teria outras aplicações como para a produção de flocos desidratados, purê instantâneo, enlatados em salmoura, pickles e misturas alimentícias (REPO; KAMEKO, 2004). O elevado potencial de rendimento da mashua associado ao alto conteúdo de glicosinolatos a coloca num posto preferencial para o uso farmacológico e agroindustrial segundo Jacobsen, Mujica e Ortiz (2003).

Estas tuberosas têm como característica geral, baixos teores de proteínas e lipídeos, que desperta o interesse para produção de amido (BUSCH et al., 2000, GROSS et al., 1989). A oca é, principalmente, uma boa fonte de energia sendo similar à batata quanto ao seu teor protéico (SPERLING; KING, 1990). O ulluco contém quantidades elevadas de carboidratos e fibras, teor moderado de proteínas e baixo de lipídeos (BUSCH et al., 2000). Na mashua observa-se uma distribuição quase equitativa, em base seca, entre o amido (46,92%) e os açúcares (42,81 %) (ESPÍN; VILLACRÉS; BRITO, 2004).

Segundo Espín, Villacrés e Brito (2004) o amido e os açúcares presentes nestas raízes tuberosas apresentam importantes características como a alta digestibilidade ($94 \pm 2,4$ %), principalmente na oca e na mashua que superam ao amido da batata.

2.5 AMIDO

O amido é um polissacarídeo de reserva que se compacta na forma de grânulos com uma estrutura interna organizada e com formato e tamanho dependentes da espécie vegetal (PERONI, 2007). O amido é a principal fonte de armazenamento de energia nos vegetais superiores em concentrações que variam com o estado de maturação, sendo a principal fonte de carboidratos na dieta humana, responsável por 70-80 % das calorias consumidas

(MATSUGUMA, 2006; SANTACRUZ, 2004). Entre os alimentos energéticos o amido é considerado como um carboidrato de estrutura complexa formado de monossacarídeos (glicose) ligados entre si, sendo representado pela formula geral $(C_6H_{10}O_5)_n + x H_2O$.

Tanto na culinária doméstica, quanto em alimentos industrializados o amido é utilizado como espessante, estabilizador coloidal, agente gelificante, formador de pasta e adesivo (SINGH et al., 2003). Também é adicionado como ingrediente funcional em vários produtos como molhos, pudins, doces, carne moída, pescados e uma variedade de alimentos com pouca gordura (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996). Em produtos líquidos, o amido é adicionado para aumentar a viscosidade e a estabilidade, e em produtos semi-sólidos para contribuir na estrutura e assim intensificar a interação de moléculas de gordura e água (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996; SINGH; McCARTHY; SINGH, 2006).

O amido é sintetizado nas folhas das plantas à custa de resíduos de glicose formados durante o processo de fotossíntese, sendo acumulado nos cloroplastos sob a forma de grânulos insolúveis. Este amido, também chamado de amido transitório, serve de reserva de carboidratos sendo mobilizado para auxiliar o metabolismo e crescimento da planta e durante a noite quando a fotossíntese não é possível. Já em amidos de tubérculos a síntese é garantida pelo transporte da sacarose até os amiloplastos que catabolizam este substrato para a síntese de amido conhecido como amido de reserva. (NIITTYLÄ, 2004; ZEEMAN; SMITH; SMITH, 2004; VIEIRA, 2006).

Dentro dos amiloplastos se encontram as enzimas ADPglicose pirofosforilase (AGPase), amido sintase (SS), enzima ramificadora do amido (SBE) e enzima desramificadora do amido (SDBE), as quais na presença de adenosina trifosfato (ATP) são encarregadas de catalisar a biossíntese da amilose e amilopectina (SMITH et al., 1997). A sacarose é hidrolisada no citosol e convertida em moléculas de hexose que atuam como precursores da síntese do amido as quais são transportadas para o interior do amiloplasto (**Figura7**). Estes precursores são chamados de ADP-glicose, Glicose 1-fosfato e Glicose 6-fosfato, sendo estas duas últimas, também convertidas em ADP-glicose que serve como substrato para a síntese dos polímeros de amido. A SS adiciona resíduos de D-glicose oriundos da ADP-glicose à extremidade não redutora de uma molécula precursora por meio de ligações α -1,4. Uma das isoformas da SS, a amido sintase ligada ao grânulo (GBSS), é essencial para a síntese da amilose. As outras isoformas da SS (SSI, SSIIa, SSIIb e SSSIII) junto com a SBE, que introduz

ligações α -1,6, são responsáveis pela síntese e alongação das cadeias de amilopectina (SMITH, 1997; KOSSMAN; LLOYD, 2000; JAMES; DENYER; MYERS, 2003; BALL; MORELL, 2003; DENYER et al., 2001). Posteriormente a amilopectina é cristalizada dentro do amido através de ações coordenadas da SDBE e a 4-glicosil transferase (FIROUZABADI, 2007).

Figura 7 – Modelo proposto para a síntese de amido em órgãos de armazenamento.
Fonte: Kossmann e Lloyd (2000).

A formação das cadeias poliméricas do amido ocorre em uma matriz lipoprotéica. Na membrana do envoltório e nas membranas da matriz interna do amiloplasto em desenvolvimento, encontram-se materiais lipídicos e protéicos que formam uma matriz lipoproteica limitante. No interior do amiloplasto a amilose e amilopectina são sintetizadas dando lugar à formação do grânulo de amido em uma proporção crescente até ser completamente ocupado pelo amido (GALLIARD; BOWLER, 1987).

Na planta, o amido é armazenado na forma de grânulos semicristalinos, com um diâmetro entre 1-100 μ m dependendo da fonte botânica. As características do amido dependem basicamente do tecido onde é armazenado podendo ser subdividido em amidos de cereais (trigo - *Triticum aestivum*, arroz - *Oryza sativa*, milho – *Zea mays*), frutos (banana – *Musa cavendish*, maçã – *Malus domestica*), raízes e tuberosas (batata, batata doce, mandioca -

Manihot esculenta, mandioquinha-salsa), sementes de árvores (castanha européia - *Castanea sativa*, pinhão - *Araucaria angustifolia*), leguminosas (ervilha - *Pisum sativum*, lentilha - *Lens culinaris*, feijão - *Phaseolus vulgaris*), entre outros (BICUDO, 2008). Grânulos de amido de cereais geralmente são menores que os demais, e apresentam maior conteúdo de resíduos como proteínas e lipídios (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996).

As técnicas de extração do amido, presentes na literatura são diversas, e variam desde a simples extração com água pura até a utilização de diferentes reagentes químicos. A qualidade da extração do amido é avaliada em função de seu conteúdo de proteínas, lipídios, fibras e cinzas. Quanto menor o conteúdo destes componentes maior a qualidade do processo extrativo (ARAUJO FARRO, 2008).

O amido é a matéria-prima utilizada tecnologicamente na indústria alimentícia, cosmética, farmacêutica e recentemente no desenvolvimento de biomateriais (ARAUJO FARRO, 2008). Amidos nativos apresentam características distintas quanto às propriedades físico-químicas e funcionais que devem ser consideradas na hora de determinar a aplicabilidade em alimentos e para outros usos industriais. Estas propriedades encontram-se influenciadas principalmente pela estrutura granular e molecular (WANG; WHITE, 1994a). Entre as propriedades físico-químicas temos a estrutura, cristalinidade, aparência, conteúdo de amilose, amilopectina e outros constituintes; que proporcionam características específicas de gelatinização e retrogradação; e entre as propriedades funcionais temos a solubilidade, inchamento, absorção de água, sinérese e comportamento reológico das pastas e géis (WANG; WHITE, 1994b). Estas propriedades podem ser afetadas pelo tipo de amido produzido nas plantas (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996), as características estruturais dos amidos tais como o teor de amilose, distribuição de comprimento de cadeias ramificadas de amilopectinas (JANE et al., 1999), teores de mono-éster fosfato, fosfolipídios e lipídios (TESTER; MORRISON, 1990), distribuição do tamanho do grânulo de amido (ZHONGMIN; YANPING; ZHENLIN, 2009) e a estrutura cristalina (CHEETHAN; TAO, 1998) afetam a utilização e o valor destes amidos (SLATTERY, KAVAKLI; OKITA, 2000) bem como influenciam a disponibilidade do amido ao ataque das enzimas e, em consequência, a resposta glicêmica no processo de digestão (BJÖRCK et al., 1994; HOLM et al., 1988).

A investigação atual sobre o amido centra-se na busca de fontes de amido não convencionais com diversas características físico-químicas e estruturais que ampliem os usos

na indústria (TORRUCO-UCO; BETANCUR-ANCONA, 2007). Novas aplicações vêm sendo desenvolvidas na medida em que novos tipos de amidos tornam-se disponíveis e o incremento na demanda, desperta o interesse em novas fontes destes polissacarídeos.

O amido de milho é o mais popular nos Estados Unidos, com uma grande variação genética disponível, produzindo amidos com diferentes propriedades químicas e funcionais (WANG; BOGRACHEVA; HEDLEY, 1998). A principal desvantagem associada à produção de milho é a relativa dificuldade na extração e separação do amido das proteínas e lipídios associados que se encontram em quantidade relativamente elevada (1 %), o que afeta às propriedades funcionais do amido (WANG; BOGRACHEVA; HEDLEY, 1998) e encarecem o processo produtivo. Outras alternativas ao amido de milho são os amidos de trigo e batata. Amidos de trigo contêm duas populações de grânulos de diferentes tamanhos (A e B), tornando mais difícil a sua purificação, além de afetar as propriedades funcionais. As propriedades funcionais do amido de batata são geralmente consideradas superiores às de amido de trigo, o que é atribuído aos baixos níveis de lipídios. No entanto os subprodutos da extração são de baixo valor comercial, além disso, existem problemas com a colheita, o transporte e o armazenamento da batata que ainda não foram resolvidos para seu pleno aproveitamento industrial (WANG; BOGRACHEVA; HEDLEY, 1998).

Estes amidos mais frequentemente utilizados, nem sempre atingem as características desejadas. Desta forma, para obter amidos com propriedades adequadas, pode ser necessário modificar o amido, química, físico-química ou geneticamente (SANTACRUZ; RUALES; ELIASSON, 2003). No entanto outra alternativa pode ser a procura de novas fontes.

Atualmente existem estudos de viabilização comercial de amidos nativos de outras fontes próprias da América de Sul como mandioquinha-salsa (PIRES, 2002; MATSUGUMA, 2006), maca (RONDAN-SANABRIA, 2005), biri, oca (SANTACRUZ, 2004), inhame (PERONI, 2006), quinoa - *Chenopodium quinoa* (ARAUJO-FARRO, 2008), kañiwa - *Chenopodium pallidicaule* e amaranto - *Amaranthus caudatus* (JACOBSEN; MUJICA; ORTIZ, 2003). As possibilidades de fomentar a utilização destes amidos dependem principalmente do conhecimento dos seus principais componentes químicos e as características físicas, nutricionais e funcionais.

Embora novos amidos estejam sob pesquisa, a estrutura geral do amido está razoavelmente estabelecida (VAN DER BURGT et al., 2000). O amido é um composto conformado por dois polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina, variações na razão destes, as suas propriedades e as interações com outros componentes podem justificar as diferenças no comportamento dos grânulos, no intumescimento e na funcionalidade dos amidos de diferentes origens (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996).

2.5.1 AMILOSE

A amilose (**Figura 8**) é um polímero essencialmente linear formado de unidades de glicose unidas por ligações α (1 - 4), onde algumas ligações α (1 - 6) podem estar presentes (HERNÁNDEZ-MEDINA et al., 2008; BULEÓN et al., 1998; DENARDIN; SILVA, 2009; VAN DER BURGT et al., 2000). Buleón et al. (1998) destacam que nos grânulos de amido podem existir moléculas de amilose estritamente lineares e outras que apresentam ramificações. Os autores concluíram que existe um comportamento similar entre esses dois tipos de amilose, mostrando a mesma reação com iodo.

A amilose difere em tamanho e estrutura dependendo da fonte botânica de origem (TESTER; KARKALAS; QI, 2004). A molécula de amilose apresenta peso molecular entre 10^5 e 10^6 Da (TESTER; KARKALAS; QI, 2004; COULTATE, 2002; OATES, 1997), com grau médio de polimerização (DP) situado entre 500 e 5000 unidades de glicose (OATES, 1997). Sua estrutura contém entre 9 e 20 pontos de ramificação, equivalentes a 3 a 11 cadeias por molécula (HIZUKURI, et al., 1981; TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

Figura 8 – Estrutura da amilose: Molécula linear contendo ligações α (1 -4) que pode levar algumas ligações α (1 -6) moderadamente longas (Fonte: Tester; Karkalas, 2002).

A amilose não é solúvel em água, mas pode formar micelas hidratadas devido a sua capacidade de ligação com moléculas vizinhas por meio de pontes de hidrogênio e gerar uma estrutura helicoidal (KNUTSON; GROVE, 1994; HERNÁNDEZ-MEDINA et al., 2008). Esta característica estrutural permite a formação de uma coloração azul com o iodo através de um complexo com aproximadamente seis moléculas de amilose por giro da espiral na presença de íons de iodo no centro de cada hélice da amilose (ZOBEL, 1988; DENARDIN; SILVA, 2009; PARKER; RING, 2001).

O teor de amilose é comumente estimado através de reação com iodo e quantificado por meio de métodos potenciométrico e amperométrico ou espectrofotométrico (MORRISON; LAIGNELET, 1983). O complexo formado é medido num comprimento de onda de absorção máxima de luz de 620nm (GERÁRD et al., 2001).

O conteúdo de amilose geralmente é expresso como teor de amilose aparente e não de amilose absoluta, devido à ocorrência de cadeias curtas de amilose que subestimam o teor e a existência de algumas moléculas de amilopectina com cadeias ramificadas externas mais longas e que apresentam a capacidade de agir com o iodo (JANE et al., 1999). Alguns autores se referem ao teor de amilose aparente como aquele obtido de amidos não desengordurados, devido à presença de lipídios no amido que interferem na afinidade com o iodo (MORRISON, 1995).

A variação no peso molecular e no teor de amilose em amidos similares e de diferentes fontes botânicas pode ser atribuída às diferenças nos processos de extração de amidos e os métodos analíticos utilizados para determinar o conteúdo de amilose (KIM et al.,

1995). As propriedades físico-químicas como porcentagem de transmitância de luz, conteúdo de amilose, poder de inchamento e capacidade de absorção de água tem sido correlacionadas com o tamanho médio dos grânulos de amido separados de diferentes fontes botânicas (SINGH; SINGH, 2001).

As diferenças na relação amilose-amilopectina levam a diferenças na estrutura granular, nas propriedades físico-químicas e na qualidade dos produtos finais (VAN HUNG; MAEDA; MORITA, 2006). Esta razão difere ao longo dos amidos, com níveis típicos. Amidos chamados de serosos, ou *waxy*, contêm menos de 15 % de amilose, enquanto amidos normais apresentam entre 20 - 30% de amilose e amidos com mais do que 40 % são os de elevado conteúdo de amilose (TESTER; KARKALAS; QI, 2004; CORRADINI et al., 2005). Mutações influenciando a biossíntese do amido podem dramaticamente afetar a quantidade de moléculas de amilose e amilopectina no grânulo de amido (WANG; BOGRACHEVA; HEDLEY, 1998). Assim, amidos de alguns genótipos mutantes de amidos de milho, cevada, arroz e trigo, contêm um elevado teor de amilose (com mais de 70 %) ou um elevado conteúdo de amilopectina (99-100 %) (VAN HUNG; MAEDA; MORITA, 2006).

Atualmente, um conjunto de técnicas utilizadas para o estudo da estrutura química do amido está baseado na análise do padrão de distribuição do tamanho das cadeias de glicose que correspondem às ramificações. Estudos utilizando enzimas amilolíticas, como α -amilase, que degrada as cadeias de glicose em maltose, enzimas desramificadoras, como a pululanase e a isoamilase, que hidrolisam pontos de ramificação na molécula, seguido de cromatografia de exclusão de tamanho, tem mostrado que a amilose contem algumas ramificações, que a frequência e comprimento dessas cadeias diferem de acordo com as espécies de plantas (WANG; BOGRACHEVA; HEDLEY, 1998) e que a amilose de diferentes espécies de plantas varia em relação ao peso molecular (HIZUKURI; TAKAGI, 1984). Assim por exemplo, a amilose do trigo apresenta o grau médio de polimerização, DP de 570 (300 x 1,9 pontos de ramificação) comparado com a amilose de batata que apresenta um DP de 4920 (670 x 7,3) (WANG; BOGRACHEVA; HEDLEY, 1998).

2.5.2 AMILOPECTNA

A amilopectina (**Figura 9**) está presente em todos os amidos e apresenta um dos maiores pesos moleculares conhecidos (KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000). Apesar de a amilopectina conter principalmente cadeias curtas de unidades D-glicose com ligações α 1-4, ela apresenta uma grande proporção de ramificações glicosídicas α 1-6 (4-5 % das ligações da molécula) criando uma estrutura altamente ramificada (COULTATE, 2002; KOSSMANN; LLOYD, 2000; VAN DER BURGT et al., 2000; TESTER; KARKALAS; QI, 2004; FRENCH, 1973; BULEÓN et al., 1998; HOOVER, 2001). Esta ramificação não é aleatória, mas encontra-se agrupada em distintas porções no polímero da amilopectina (MORGAN et al., 1995). Estes pontos de ramificação resultam em comprimentos de cadeia média de 20 a 25 unidades (COULTATE, 2002; HIZUKURI, 1985, 1986), que são muito menores quando comparados à molécula de amilose que apresenta um amplo perfil de distribuição (TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

Figura 9 – Estrutura da amilopectina: Molécula ramificada contendo ligações α (1-4) e α (1-6) (Fonte: Tester; Karkalas, 2002).

A amilopectina apresenta maior peso molecular do que a amilose, entre 10^7 e 10^9 Da e um DP entre 9.600 e 15.900 unidades (KOSSMANN; LLOYD, 2000; BULEÓN et al., 1998; TESTER; KARKALAS; QI, 2004). Ambas as moléculas podem ser diferenciadas pelo seu peso molecular e pela afinidade ao iodo sendo que a amilopectina mostra uma cor avermelhada

em presença de iodo, devido principalmente ao menor tamanho das cadeias helicoidais em $\alpha(1 \rightarrow 4)$. Cadeias de amilose apresentam alta afinidade ao iodo e capacidade de ligação de 20 % (w/w) ao iodo/iodeto, a 20°C (KOSSMANN; LLOYD, 2000; WANG; BOGRACHEVA; HEDLEY, 1998). Nessa mesma temperatura a amilopectina apresenta afinidade com o iodo menor do que 0,2 % (w/w) que pode ser avaliada por espectrofotometria a λ 550nm (KOSSMANN; LLOYD, 2000; WANG; BOGRACHEVA; HEDLEY, 1998).

Em escala molecular, as diferentes reações à solução de iodo/iodeto mostram a diferença relativa na frequência de ramificação entre amilose e amilopectina. A diminuição dessa frequência significa longas cadeias com DP elevado para cada uma delas. Cadeias com DP de 20 ou menos são frequentemente encontradas na amilopectina e apresentam fraca interação com o iodo comparada com aquelas que apresentam DP de 200 unidades ou mais. Essas geralmente se encontram associadas à amilose, trazendo uma mudança conformacional na molécula, transformando-a de uma espiral flexível para uma hélice (WANG; BOGRACHEVA; HEDLEY, 1998).

Outra diferença entre amilose e amilopectina é a relativa quantidade de compostos menores que podem estar associados com estas moléculas. A estrutura química da amilose implica a capacidade de formar complexos com pequenas moléculas hidrofóbicas, como lipídios (KOSSMANN; LLOYD, 2000). A amilopectina pode encontrar-se ligada covalentemente a íons fosfato, que não estão presentes na amilose, porém acontece principalmente em amidos de tuberosas (SWINKELS, 1985).

A organização básica das cadeias de amilopectina é descrita em termos de cadeias A, B e C (**Figura 10**). Assim, uma molécula de amilopectina consiste de uma cadeia principal C que carrega o grupo redutor da molécula, e numerosas cadeias ramificadas denominadas cadeias A e B. As cadeias A ou laterais são aquelas que são conectadas via ligações $\alpha(1 \rightarrow 6)$ unicamente a cadeias internas tipo B. Cadeias B são estruturais, aquelas conectadas a outras cadeias A ou B também via ligações $\alpha(1 \rightarrow 6)$, como os ramos principais de uma árvore. Geralmente existe maior quantidade de cadeias tipo A do que o tipo B (BULEÓN et al., 1998, WANG; BOGRACHEVA; HEDLEY, 1998; PARKER; RING, 2001).

Figura 10 – Representação esquemática da estrutura e organização molecular da amilopectina. (1) Estrutura de um grânulo de amido contendo pilhas de lamelas microcristalinas separadas por anéis de crescimento. (2) Visão ampliada das regiões amorfas e cristalinas (3) Estruturas de dupla hélice formadas por cadeias adjacentes de amilopectina dando origem às lamelas cristalinas onde os pontos de ramificação constituem as regiões amorfas. (4) Classificação das cadeias de amilopectina em tipos A, B e C (Adaptado de: Tester; Karkalas; Qi, 2004; Pereira, 2008).

Os cristais de amilopectina são formados de duplas hélices, que se encontram radialmente arranjados nos grânulos de amido (KOSSMANN; LLOYD, 2000). As cadeias são orientadas com seus lados terminais não reduzidos em direção à superfície do grânulo e são arranjadas alternadamente em lamelas amorfas e cristalinas (WAIGH et al., 1999).

Para explicar a estrutura da amilopectina e em consequência a estrutura do grânulo de amido, o modelo proposto por French (1973) e Robin et al. (1974) tem sido largamente aceito (**Figura 11**). Neste modelo os *clusters* ou cachos constituiriam uma camada cristalina com 60 Å de espessura. Estes *clusters* formados de cadeias laterais da amilopectina constituiriam a fração dos grânulos de amido resistentes a hidrólise ácida, chamada de área cristalina. As áreas intercristalinas entre os sucessivos *clusters* compostas por pontos de ramificação e cadeias de amilose, também chamadas de camadas amorfas, conteriam a maior parte das ligações (1-6) que seriam mais susceptíveis à hidrólise ácida (KOSSMANN; LLOYD, 2000; PARKER; RING, 2001). Posteriormente, estas lamelas amorfas e cristalinas são organizadas em estruturas esféricas maiores chamadas de “*bloklets*” (GALLANT; BOUCHET; BALDWIN, 1997) que apresentariam um tamanho médio entre 20 e 500 nm, dependendo da fonte botânica

(KOSSMANN; LLOYD, 2000). No último nível de organização encontram-se as camadas alternadas de regiões cristalinas (sólidas) e semi-cristalinas (macias), conhecidas como camadas ou “*shells*” (KOSSMANN; LLOYD, 2000), onde as camadas cristalinas estariam compostas de *bloklets* com tamanhos entre 50-500nm e as camadas semi-cristalinas por *bloklets* com tamanhos entre 20-50nm. As repetições de camadas cristalinas e semicristalinas que se superpõem ao redor de um ponto denominado hilo ou “*hilum*” formam os anéis de crescimento que em continua repetição, tornam-se progressivamente mais finos na medida em que avançam para o exterior do grânulo (KOSSMANN; LLOYD, 2000), podendo desaparecer completamente em alguns amidos como o trigo.

O “*hilum*” é considerado o ponto original de crescimento do grânulo onde se encontram grande proporção de terminais redutores, sendo esta área menos organizada do que o resto do grânulo. As camadas ou anéis de crescimento que circundam este “*hilum*” são resultantes da deposição diária dos componentes do amido. Esses anéis de crescimento, presentes na forma de anéis concêntricos, podem ser observados no microscópio óptico, e são facilmente identificados por meio de hidrólise enzimática sugerindo que o material recém-sintetizado é depositado na superfície, incrementando gradativamente o tamanho do grânulo. (DENARDIN; SILVA, 2009; TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

Os diferentes graus de ordenamento na estrutura dos grânulos de amido são responsáveis pelas propriedades de birrefringência e cristalinidade onde as regiões amorfas contêm estruturas não ordenadas e não podem ser distinguidas desde o fundo, este padrão de interferência observado toma a forma de uma “cruz de Malta” quando observadas sob luz polarizada (WANG; BOGRACHEVA; HEDLEY, 1998). A birrefringência é devida ao alto grau de orientação molecular interna. No grânulo de amido a amilose pode-se localizar entre as moléculas de amilopectina e se associar com as regiões lineares da mesma, contribuindo com alto grau de ordem dentro das regiões cristalinas da molécula de amilopectina (BELLO-PEREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006).

Figura 11 – Visão geral da estrutura dos grânulos de amido em diferentes níveis de organização (Fontes: Gallant et al., 1997; Buleón, 1998).

As áreas cristalinas mantêm a estrutura do grânulo de amido e controlam o seu comportamento na água tornando-o relativamente resistente ao ataque enzimático e químico (FRANCO et al., 2002; ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008). A cristalinidade do amido encontra-se associada principalmente à amilopectina e gira entorno de 15 a 45 %, já a ausência da amilose não afetaria a cristalinidade do amido, isso é observado principalmente em amidos

serosos que apresentam um baixo teor de amilose (SALGADO et al., 2005; CORRADINI et al., 2007; CHEETHAM; TAO, 1998; COOKE; GUIDLEY, 1992; ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008). Os grânulos de amido por serem estruturas semi-cristalinas podem ser caracterizados por difração de raios X em dois padrões principais A e B e um intermediário C resultantes da variação do conteúdo de água e do empacotamento em dupla hélice das cadeias ramificadas. Estes padrões de cristalinidade para amidos no estado nativo são variáveis com as fontes vegetais (RILEY; WHEATLEY; ASEMOTA, 2006; BULEÓN, 1998).

O padrão A, próprio de amidos de cereais, apresenta duplas hélices em arranjo monoclinico. Possui uma estrutura relativamente compacta com um baixo conteúdo de água resultando em uma conformação altamente cristalina. Amidos deste tipo apresentam cadeias curtas de amilopectina e baixos teores de fósforo (TESTER; KARKALAS; QI, 2004; GALLANT; BOUCHET; BALDWIN, 1997; PARKER; RING, 2001). O padrão B, presente em amidos de raízes, frutas, tubérculos e outros amidos ricos em amilose, apresenta uma estrutura mais aberta com as duplas hélices dispostas em arranjo hexagonal e contendo um núcleo helicoidal hidratado. Amidos desta classe são compostos por longas cadeias de amilopectina e altos níveis de fósforo (BULEÓN et al., 1998; GLARING; KOCH; BLENNOW, 2006; TESTER; KARKALAS; QI, 2004; HIZUKURI, 1985; GALLANT; BOUCHET; BALDWIN, 1997; RILEY; WHEATLEY; ASEMOTA, 2006; WANG et al., 2009). O padrão C, presente em amidos de leguminosas e alguns cereais cultivados em condições específicas de temperatura e umidade, é uma mistura dos tipos A e B apresentando características de ambos os tipos, com predomínio de A. Este padrão ainda pode ser classificado em tipos Ca, Cb e Cc (BULEÓN et al., 1998).

2.5.3 MATERIAL INTERMEDIARIO

Alguns estudos mostram a existência no amido de um terceiro componente ou material intermediário; um tipo de amilopectina atípica que apresentaria uma capacidade média de ligação com o iodo, e que consistiria de cadeias lineares com DP variando de 50 a 200 resíduos de glicose e moléculas levemente ramificadas que distinguem da amilopectina normal

por serem mais longas e de baixo peso molecular ($<10^6$ resíduos). Este material representaria até 20% do amido (BULEÓN et al., 1998; GÉRARD et al., 2001) sendo principalmente encontrado em amidos de ervilha (COLONNA; MERCIER, 1984), milho (BABA; ARAI, 1984) e aveia (WANG; WAIT, 1994; TESTER; KARKALAS, 1996). No entanto devido às dificuldades do isolamento e de purificação, esta hipótese de material intermediário ainda não está esclarecida completamente, além de que o principal critério para a sua classificação é o grau de ramificação e peso molecular (DENARDIN; SILVA, 2009).

2.5.4 OUTROS CONSTITUINTES MENORES

Além da amilose e da amilopectina existem outros constituintes minoritários que podem interferir no processo de extração do amido alterando seu rendimento final (PERONI, 2003).

Estes componentes minoritários estão divididos em três categorias: material particulado, composto de fragmentos da parede celular; componentes da superfície, composto principalmente por enzimas, ácidos nucleicos e aminoácidos e componentes internos como os lipídios e proteínas (BULEÓN et al., 1998; TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

Os lipídios representam a fração mais importante em amidos de cereais, os quais são encontrados em quantidades significativas ($\sim 2\%$) para influenciar nas suas propriedades, fazendo com que o amido apresente fixação de cor, desenvolvimento de aromas e complexações que não ocorrem nos amidos de tuberosas que apresentam um teor de lipídios menor do que 1 %. Estes amidos contêm lipídios na forma de ácidos graxos livres (AGL) e lisofosfolipídeos (LFL) que se encontram dentro da hélice da amilose no amido em quantidades de até 1,2 % em amido de trigo e não podem ser retirados com muita facilidade (BULEÓN et al., 1998; TESTER; KARKALAS; QI, 2004; PERONI, 2003).

As proteínas são componentes importantes que se encontram em quantidades de até 0,6 %, estas juntamente com os lipídios têm o potencial para moderar a funcionalidade do amido (TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

Outros compostos que se encontram em quantidades relativamente pequenas (< 0,4 %) são os minerais como cálcio, magnésio, sódio, potássio e fósforo, os quais, com exceção do fósforo, são irrelevantes para a funcionalidade do amido (TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

O fósforo é o mineral mais importante nos amidos de raízes e tubérculos, sendo encontrado na forma de grupos fosfato mono éster, carregados negativamente e unidos covalentemente ao amido (HOOVER, 2001; BLENNOW et al., 2000b). No entanto, nos amidos de cereais o fósforo se encontra principalmente na forma de fosfolipídios. O conteúdo e a forma do fósforo podem ser influenciados pelas condições de crescimento da planta, da temperatura e do armazenamento (HOOVER, 2001).

Os grupos fosfato se encontram monoesterificados nas posições C-3 e C-6 de uma pequena fração das cadeias longas da amilopectina em proporções de 38 e 61 %, respectivamente (HOOVER, 2001; BLENNOW et al., 2003; BULEÓN et al., 1998). A presença destes grupos nas partes cristalinas do grânulo indica uma influencia direta na estrutura geral do amido e podem afetar a cristalinidade e integridade dos grânulos (BLENNOW et al., 2000a; BLENNOW et al., 2000b; BLENNOW et al., 2002).

A repulsão iônica gerada por estes grupos enfraquece as forças de associação entre as moléculas, aumentando assim a capacidade de ligação da água, o poder de intumescimento e a claridade da pasta, gerando um pico alto de viscosidade e um ritmo lento na retrogradação (RILEY; WHEATLEY; ASEMOTA, 2006; HOOVER, 2001).

O estudo feito por Blennow et al. (2000b) sobre o efeito dos grupos monoéster fosfato na estrutura cristalina do grânulo de amido e nas propriedades térmicas em amidos de sorgo (*Sorghum bicolor*), batata, curcuma (*Curcuma zedoaria*) e mandioca mostrou que o conteúdo de fósforo encontra-se positivamente relacionado com o comprimento da cadeia de amilopectina. Entre 68–92 % do total dos grupos fosfato monoester no amido foram encontrados nas partes amorfas hidrolisadas, que teriam um papel fundamental nas propriedades de intumescimento do amido. Também foi encontrada uma correlação positiva entre o conteúdo de fósforo e a temperatura de gelatinização, no entanto, não houve correlação com a cristalinidade.

Segundo Vikso-Nielsen et al. (2001), a presença de grupos fosfato no amido incrementaria a capacidade de hidratação das pastas após a gelatinização, em consequência

sugerem correlação entre o teor de fosfato com o pico de viscosidade e a capacidade gelificante. O estudo mostrou que em níveis baixos de fosfato, os géis tornam-se mais turvos e a dureza do gel diminui como resultado do aumento da fragilidade. Este poderia ser um efeito do incremento da proporção de *bloketes* livres de amilopectina no amido.

2.6 PROPRIEDADES FUNCIONAIS DOS AMIDOS

2.6.1 INTUMESCIMENTO E SOLUBILIDADE

O poder de intumescimento é definido como o peso do sedimento intumescido (g) por grama de amido, e pode ser determinado pelo aquecimento do amido em excesso de água. A solubilidade é expressa como a porcentagem (em peso) da amostra que é dissolvida após o aquecimento e pode ser determinada na mesma suspensão (LEACH; McCOWEN; SCHOCH, 1959).

Durante o processo de aquecimento da suspensão amido-água, a estrutura cristalina é quebrada, junto com a ruptura das pontes de hidrogênio. As moléculas de água são ligadas por pontes de hidrogênio a grupos hidroxila expostos de amilose e amilopectina, o que provoca um aumento no tamanho e solubilidade dos grânulos (HOOVER, 2001; SINGH et al., 2003).

O intumescimento do grânulo permite a exsudação da amilose dando como resultado o aumento da solubilidade e claridade da suspensão de amido (SINGH et al., 2003). Os grânulos tornam-se cada vez mais suscetíveis à desintegração por cisalhamento na medida em que se hidratam e perdem a compactação original, o aumento no volume os torna mais sensíveis à ação mecânica fazendo com que liberem material solúvel na medida em que se desintegram. A pasta formada é uma mistura de grânulos inchados e fragmentados e grânulos coloidais molecularmente dispersos. Esta mistura vai depender da fonte botânica, o conteúdo de água, a temperatura e o cisalhamento durante o aquecimento (SINGH et al., 2003). A perda da ordem na estrutura cristalina pode ser continuada por uma perda da birrefringência (TESTER; MORISSON, 1990).

O poder de intumescimento e a solubilidade evidenciam a magnitude da interação entre as redes dentro das áreas cristalina e amorfa do grânulo de amido. A extensão dessa interação é influenciada pela razão amilose/amilopectina, e suas características como peso molecular/distribuição, grau, comprimento e conformação da ramificação (HOOVER, 2001; MATSUGUMA, 2006; PERONI, 2003).

A amilopectina contribui para o intumescimento do grânulo, enquanto a amilose e os lipídios o inibem. Amidos ricos em amilose mostram intumescimento e solubilidade restritos mesmo após um período prolongado de aquecimento. Também foi sugerido que a amilose desempenhe um papel importante na restrição do intumescimento inicial já que a expansão prossegue mais rapidamente depois da amilose ter sido exsudada (SINGH et al., 2003).

Os amidos de cereais contêm uma quantidade suficiente de lipídios para formar complexos amilose-lipídio (7 – 8 % de amilose). Estes complexos são formados sob condições de gelatinização e refreiam o intumescimento e a solubilização da amilose durante o primeiro estágio do intumescimento, precisando elevadas temperaturas para se dissociar e chegando a um máximo de cerca de 20 % de amilose lixiviada do amido total (TESTER; MORISSON, 1990; HERMANSSON, 1996; MORRISON, 1988).

O poder de intumescimento e a solubilidade diferem significativamente de acordo com a fonte botânica, morfologia, organização e estrutura dos grânulos (LEACH; McCOWEN; SCHOCH, 1959; SINGH et al., 2003). Amidos de cereais, como milho, apresentam intumescimento limitado que ocorre em dois estágios o que sugere a existência de dois tipos de forças envolvidas nas interações entre as cadeias poliméricas que relaxam a diferentes temperaturas. Amidos de raízes e tuberosas como mandioca e batata apresentam elevado intumescimento a temperaturas baixas, o que indica interações mais fracas e uniformes. (LEACH; McCOWEN; SCHOCH, 1959).

2.6.2 PROPRIEDADES DA PASTA

As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e retrogradação são os principais determinantes do comportamento da pasta do amido, e são

medidas principalmente pelas mudanças da viscosidade durante o aquecimento e o posterior resfriamento da dispersão de amido.

Quando os grânulos de amido entram em contato com água fria existe uma difusão e absorção ligeira de água nas regiões amorfas (entre 10 e 20 %) sendo reversível pela secagem do amido. Porém quando são aquecidos em água os grânulos incham de forma irreversível perdendo a organização estrutural com fusão dos cristais (DENARDIN; SILVA, 2009).

A temperatura de gelatinização inicial e a faixa de temperatura onde ocorre todo o processo de gelatinização estão relacionadas com o tipo de grânulo, a heterogeneidade dos grânulos, a cristalinidade, a taxa de aquecimento utilizada e as proporções de amido-água (HOOVER, 2001). Neste processo a região central do grânulo ou hilum apresenta um menor grau de organização e é mais sensível ao aquecimento, sendo a primeira em se desorganizar promovendo a fácil difusão da água nessa região e facilitando o intumescimento do grânulo (GARCIA et al., 1997). O processo se expande para as regiões amorfas devido à fragilidade das pontes de hidrogênio e continua para as áreas cristalinas, e na medida em que o grânulo continua-se expandindo a amilose é lixiviada para a fase aquosa (SINGH et al., 2003). O final da gelatinização acontece com a ruptura da estrutura granular, o intumescimento e a solubilização das moléculas de amido (DENARDIN; SILVA, 2009).

Em geral o comportamento da pasta é determinado principalmente pelas mudanças que ocorrem na viscosidade antes e durante a gelatinização, e na retrogradação do amido. Assim, na medida em que o amido é aquecido na presença de água, os grânulos se incham e absorvem a água dando lugar ao processo de gelatinização onde as pontes de hidrogênio são quebradas com uma perda irreversível da estrutura cristalina. Posteriormente na medida em que o sistema é esfriado acontece uma re-associação na qual duas ou mais moléculas de amido que foram gelatinizadas começam a juntar-se em estruturas ordenadas formando pontos de união em varias regiões, neste processo as pontes de hidrogênio do polímero amido-água são substituídas por pontes polímero-polímero, formando-se uma rede de gel e dando lugar ao processo de retrogradação (ZENG et al., 1997; MATUSUGUMA, 2006).

As propriedades de pasta são dependentes da rigidez do grânulo de amido, o que afeta o seu poder de intumescimento e a quantidade de amilose lixiviada na solução (SANDHU; SINGH, 2007). No entanto o comportamento do amido pode ser influenciado por fatores como os teores de amilose, distribuição do comprimento das cadeias ramificadas da amilopectina,

tamanho e concentração dos grânulos, conteúdo de fósforo, lipídios e pela temperatura (JANE et al., 1999).

As análises viscosimétricas podem ser utilizadas para monitorar a viscosidade do amido através de um ciclo de aquecimento e resfriamento e podem ser úteis para detectar diferenças sutis nas características de empastamento (**Figura 12**) (HIGLEY et al., 2003). Os parâmetros determinados para análise das propriedades da pasta do amido segundo Sandú e Singh (2007) são:

- Temperatura de pasta: corresponde a temperatura inicial de gelatinização, quando se inicia a curva de gelatinização.
- Pico de viscosidade: Ou viscosidade máxima, é o valor máximo alcançado pela curva viscoamilografica.
- Resistência: Corresponde à viscosidade mínima após ter sido atingida a temperatura constante de 95 °C.
- Quebra: medição da etapa de cozido à desintegração do amido. É a diferença entre a viscosidade de pico e a viscosidade mínima a 95 °C.
- Viscosidade final: indica a capacidade do amido para formar uma pasta viscosa. É o valor da viscosidade máxima à temperatura final de resfriamento (50 °C).
- Tendência à retrogradação: (*setback*) mede a sinérese depois do resfriamento da pasta de amido cozido. Corresponde à diferença entre a viscosidade mínima a 95 °C e a viscosidade final.

Figura 12 – Curva de empastamento obtido em RVA, mostrando os parâmetros comumente medidos. (Adaptado de Yamin et al., 1999).

2.6.3 ANÁLISE TÉRMICA

Quando uma amostra é aquecida ou resfriada de acordo com uma programação controlada de temperatura, algumas propriedades físicas ou químicas podem ser registradas (MATSUGUMA, 2006).

Aquecido na presença de excesso de água (> 60 %), o amido sofre uma fase de transição de ordem-desordem chamada de gelatinização sobre uma faixa de temperatura própria da fonte do amido que pode ser caracterizada por uma endoterma obtida através de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Esta transição de fase está associada com a difusão da água no grânulo, absorção de água pela região amorfa, hidratação e inchaço radial dos grânulos de amido, perda da forma cristalina e da birrefringência óptica (perda da cruz de malta), absorção de calor, desenrolamento e dissociação de hélices duplas (nas regiões cristalinas) e lixiviação de amilose (HOOVER, 2001; GARCIA et al., 1997).

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) mede a transição das temperaturas de gelatinização: temperatura de início [T_o], de gelatinização ou de pico [T_p], conclusão [T_c] e a entalpia de gelatinização [ΔH] que é uma medida física expressa em Joule/grama que se encontra relacionada com a energia absorvida durante a gelatinização e que é definida como um processo do tipo endotérmico (HOOVER, 2001; MANO et al., 2003). A transição endotérmica do amido pode ser entendida como a fase da influência das interações entre a amilose, amilopectina, amilose-lipídios e amilose-amilose (SHIN et al., 2004).

Estes parâmetros físico-químicos (T_o , T_p , T_c e ΔH) são influenciados pela arquitetura molecular da região cristalina, que corresponde à distribuição das cadeias curtas de amilopectina e não pela proporção da região cristalina que corresponde à relação amilose/amilopectina. Assim, baixos valores nestes parâmetros indicariam a presença de abundantes cadeias curtas de amilopectina segundo Noda et al. (2001). A temperatura de gelatinização não necessariamente encontra-se relacionada com o tamanho do grânulo, mais sim com a presença das regiões cristalinas, onde um alto valor de entalpia refletiria uma estrutura granular mais ordenada e compacta (LINDEBOOM et al., 2004; CHAKRABORTY et al., 2004).

2.6.4 CLARIDADE DA PASTA

A claridade da pasta de amido é um dos atributos mais importantes para a aplicação do amido em diversos alimentos e pode variar consideravelmente com a fonte botânica. Amidos mais opacos apresentam alta tendência à retrogradação e podem ser utilizados em molhos para saladas, já os amidos mais transparentes podem ser utilizados em recheios de tortas doces (MATSUGUMA, 2006; OLIVEIRA, 2007).

A claridade de uma pasta de amido pode ser decorrente do seu baixo conteúdo de amilose e ao tamanho pequeno dos grânulos de amido. O incremento na turbidez durante o armazenamento pode ser atribuído ao desenvolvimento de zonas funcionais que resultam da filtração de cadeias de amilose e amilopectina (PERERA; HOOVER, 1999; SODHI; SINGH, 2003).

Em cereais a claridade da pasta pode ser atribuída à presença de fosfolipídios, os que produziram pastas opacas e soluções com baixa transmitância (SINGH et al., 2006).

De acordo com Craig et al. (1989), a claridade da pasta pode ser classificada em três categorias que dependem da estrutura, o grau de integridade granular e da associação de suas cadeias depois de formar a pasta:

a) Pastas transparentes: com baixa opacidade e quase não refletem luz, dando imagens claras dos objetos vistos através deles. Estas pastas apresentam pouca ou nenhuma estrutura granular e nenhuma associação de cadeias após a formação da pasta. Alguns exemplos são a batata e os amidos dissolvidos em dimetilsulfóxido.

b) Pastas moderadamente transparentes: refletem ou dispersam uma quantidade significativa de luz por causa de um grande número de zonas de junção na fase dispersa. Estas pastas apresentam uma aparência moderadamente transparente por causa da escassez ou ausência de estruturas granulares com uma substancial associação das cadeias depois do empastamento que reduz a claridade das imagens vistas a través delas. Alguns exemplos são a tapioca, milho ceroso, milho e trigo pré-dissolvidos ou batata e amidos aniônicos e catiônicos na presença de cloreto de sódio.

c) Pastas opacas: aparecem moderadamente brancas apresentando intumescimento granular remanescente com pouca associação de cadeias após a formação da pasta. Estes remanescentes granulares refratam a luz em diferentes graus gerando imagens distorcidas. Não obstante a pasta não reflete ou dispersa bem a luz por causa do baixo número de zonas de junção na pasta. Alguns exemplos são o trigo e o milho.

2.6.5 RETROGRADAÇÃO

A pasta de amido obtida após a gelatinização não é estável e durante o armazenamento apresenta transformações estruturais que em conjunto, recebem o nome de retrogradação (HERNÁNDEZ-MEDINA et al., 2008).

A retrogradação é um processo que ocorre quando as moléculas de amido gelatinizadas vão perdendo energia e as pontes de hidrogênio tornam-se mais fortes começando a se reassociar, favorecendo a formação de uma estrutura mais ordenada e menos solúvel. Durante este processo são formadas simples e duplas hélices que se empacotam e formam zonas de união entre as moléculas. Sob condições favoráveis a estrutura ordenada pode se desenvolver em forma cristalina. Estas áreas alteram o índice de refração e tornam o gel mais opaco na medida em que o processo de retrogradação avança (ATWELL; HOOD; LINEBACK, 1998; DENARDIM; SILVA, 2009).

A amilose que foi lixiviada dos grânulos inchados forma uma rede por associação com as cadeias que rodeiam os grânulos gelatinizados. A firmeza inicial do gel é atribuída à formação de um gel de matriz de amilose que apresenta uma taxa de retrogradação mais rápida devido à sua estrutura linear, formando associações de dupla hélice de 40 a 70 unidades de glicose. Consequentemente, o incremento na firmeza se torna mais lento devido à cristalização reversível da amilopectina que ocorre pela associação dos ramos periféricos da molécula (RING et al., 1988; GARRIDO, 2008).

A sinérese dos géis de amido é determinada pela quantidade de água liberada dos géis durante o armazenamento (SODHI; SINGH, 2003). A porcentagem de sinérese dos amidos aumenta progressivamente com o tempo de armazenamento e é atribuída à interação entre a amilose filtrada e as cadeias de amilopectina, o que leva ao desenvolvimento de zonas funcionais que forcem a saída da água (PERERA; HOOVER, 1999).

2.6.6 TEXTURA

As propriedades de textura dos géis de amido são parâmetros muito importantes para avaliar o desempenho de um amido num sistema alimentar, favorecendo assim a otimização de processos industriais e o desenvolvimento de novos produtos (SANDHU; SINGH, 2007; OLIVEIRA, 2007).

A textura é definida como o conjunto dos atributos mecânicos, geométricos e superficiais de um produto, perceptíveis por meio de receptores mecânicos, tácticos e até visuais e auditivos (ROSENTHAL, 2001).

A firmeza do gel depende de fatores como o volume e deformação dos grânulos, a retrogradação do gel em associação com a sinérese e a cristalização da amilopectina, estes fatores por sua vez dependem do conteúdo de amilose e a estrutura da amilopectina. Assim, amidos que exibem géis mais duros tendem a ter maior teor de amilose e cadeias maiores de amilopectina (MUA; JACKSON, 1997; YAMIN et al., 1999; SANDHU; SINGH, 2007). A **Tabela 3** mostra os parâmetros medidos para avaliar as propriedades de textura a partir de gráfico gerado por texturômetro.

Tabela 3 – Propriedades avaliadas na análise do perfil de textura (TPA)

Propriedade	Unidade	Definição	Definição instrumental	Relação com a análise sensorial
Dureza	N, kg ou g	Força necessária para deformar o produto numa determinada distancia.	É a força máxima da primeira compressão.	Força necessária para comprimir um alimento entre os molares (primeira mordida).
Elasticidade	mm	Forma com que o produto retoma à sua condição inicial depois de ter sido deformado durante a primeira compressão.	Relação entre as forças da segunda e a primeira compressão.	Grau como o alimento retoma a sua forma após uma compressão parcial.
Adesividade	J	Trabalho necessário para puxar o êmbolo de compressão fora da amostra.	Área negativa na curva entre a primeira e segunda compressão	Trabalho necessário para superar as forças de atração entre a superfície de um alimento e a superfície da língua, dentes e mucosas.
Coesividade		A taxa na qual o material se desintegra em ação mecânica.	Área de força positiva durante a segunda compressão dividida pela área da primeira compressão.	Grau de deformação da amostra durante a ruptura pelos dentes.
Fraturabilidade	Kg, g, N	Força com a que o material se fratura.	Ponto onde a curva TPA mostra o primeiro pico significativo.	Nem todos os produtos apresentam fraturabilidade
Mastigabilidade		Força necessária para desintegrar o material.	Gomosidade x elasticidade	Numero de mastigações necessárias para tornar o alimento com consistência adequada para ser engolido.
Gomosidade		Força necessária para desintegrar o material	Dureza x coesividade	Energia requerida para desintegrar um alimento semi-sólido para um estado pronto a ser engolido, sem mastigar.

Fonte: Oliveira (2007); Rosenthal (2001).

No caso das tuberosas oca, olluco e mashua há pouca informação a respeito da formação de géis a partir de seus respectivos amidos, seus comportamentos sob diferentes condições de processamento, bem como de suas características morfológicas.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral caracterizar as propriedades físicas, químicas e funcionais dos amidos de oca, olluco e mashua.

3.2 Objetivos específicos

- Determinar a composição química das tuberosas e do amido isolado;
- Estudar as propriedades físicas, físico-químicas e funcionais dos amidos isolados, tais como teores de amido e de amilose, poder de intumescimento, solubilidade, viscosidade, claridade da pasta de amido, sinérese e firmeza dos géis de cada uma dessas espécies.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

4.1.1 Vegetais

Amostras de oca amarela (**Figura 1**), olluco amarelo manchado (**Figura 3**) e mashua amarela (**Figura 5**) foram obtidas num mercado local de Arequipa – Perú, com 5 – 10 dias pós-colheita aproximadamente e processados na escola de Química da Universidade Nacional de San Agustin de Arequipa. Foram utilizados cerca de 10 kg de cada vegetal, higienizados em água corrente e lavados com água destilada. Destes lotes, a maior parte foi empregada para a extração de amido e uma porção restante de 1 kg de cada amostra foi refrigerada e embalada para a viagem de 2 dias. Metade das amostras foi mantida a 4 °C para análises posteriores. Outra quantidade foi cortada em fatias e estas foram embaladas em sacos de polietileno e congeladas a -20 °C para posterior utilização.

4.1.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram adquiridos da Sigma Chemical Co.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Isolamento dos grânulos de amido

A extração do amido dos tubérculos de oca, olluco e mashua foi baseada em métodos de isolamento encontrados na literatura (SINGH et al., 2006; SINGH et al., 2001; TORRUCO-UCO et al., 2007; TORRE-GUTIERREZ et al., 2008) com algumas adaptações. As tuberosas sadias e livres de impurezas foram lavadas, secas e pesadas. Posteriormente foram picadas e homogeneizadas com água destilada (1:2) num liquidificador comum durante 2 min. O homogenato foi filtrado em gaze (3 camadas de membrana fina de algodão). O resíduo da filtração foi ressuspensionado em água destilada (1:4) e colocado em repouso por aproximadamente 4 horas a 4 °C até o amido decantar. O sobrenadante foi removido e o amido decantado foi ressuspensionado em água destilada (1:4) e novamente colocado em repouso. Este procedimento de descarte do sobrenadante e ressuspensão do amido decantado foi repetido até a água de lavagem tornar-se completamente transparente (ao menos cinco vezes). Ao final do último processo de lavagem, o sobrenadante foi descartado e o amido branco e limpo foi colocado entre camadas de papel filtro para absorção de água e secagem sob sistema de circulação forçada de ar, à temperatura ambiente, por aproximadamente 24 horas.

Para a extração de amido de olluco foi necessário o emprego do antioxidante sulfito de sódio numa concentração de 0,03% de acordo com o estabelecido pela legislação de alimentos (AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2005) para evitar oxidação enzimática, sobretudo por peroxidases e fenolases. Este antioxidante foi empregado somente na primeira fase de extração, durante a trituração do material.

Após a secagem, o amido obtido em flocos foi pesado para fins de cálculo de seu rendimento. Finalmente o amido foi gentilmente homogeneizado em gral de porcelana para a obtenção de um pó fino.

4.2.2 Composição físico-química

A determinação da composição físico-química em tuberosas de oca, olluco e mashua foi realizada após secagem mediante liofilização em aparelho marca FTS Systems TM U.S. modelo Dura-Dry mp Vácuo, em ambiente com pressão entre 30 – 35 mmHg e com temperatura entre -75 e -85 °C.

A composição físico-química em amidos e tuberosas foi determinada através de métodos descritos pela Association of Official Analytical Chemistry (AOAC, 1995), conforme sumarizados a seguir.

4.2.2.1 Umidade

Foi determinada por método gravimétrico utilizando estufa a 105 °C (AOAC, 1995).

4.2.2.2 Lipídeos

As amostras foram desengorduradas pelo método de Soxhlet por um período de cinco horas utilizando o éter etílico como solvente (AOAC, 1995), sob exaustão em capela.

4.2.2.3 Proteínas

Determinada através do método micro-Kjeldahl (AOAC, 1995), utilizando fator 6,25 para a correção da conversão do nitrogênio em proteína total.

4.2.2.4 Resíduo mineral fixo

Realizada através do método gravimétrico, mediante a incineração e calcinação das amostras em mufla a 550 °C (AOAC, 1995).

4.2.2.5 Fibras

Para a determinação de fibra alimentar foi empregado o método enzimático-gravimétrico descrito por Prosky et al. (1992). Cada ensaio foi realizado em quadruplicata e uma prova em branco em paralelo. De acordo com o método, após as amostras serem digeridas com α -amilase termoestável (EC 3.2.1.1), amiloglicosidase (EC 3.2.1.3) e protease (E.C. 3.4.21.14), para a remoção do amido e proteínas, foram filtradas em cadinhos (resíduo de fibra insolúvel). A fração solúvel presente no sobrenadante foi precipitada com etanol 98 % (v/v) e filtrada (resíduo de fibra solúvel). Ambos os resíduos solúvel e insolúvel foram lavados com etanol 78 e 95 % e acetona, posteriormente foram secos em estufa a 105 °C durante uma noite e esfriados em dessecador para serem pesados. Finalmente foram determinados o conteúdo de proteínas e o resíduo mineral fixo presentes nos resíduos de acordo com os métodos descritos anteriormente. A fibra alimentar foi obtida pela soma das frações insolúvel e solúvel.

4.2.2.6 Fósforo

O teor de fósforo, após digestão das amostras com ácido nítrico concentrado, foi determinado pelo método colorimétrico (FISKE; SUBBAROW, 1925), baseado fundamentalmente na transformação de fósforo em ácido fosfomolibdico pela adição de molibdato de amônio 2,5 %. Este ácido por sua vez é reduzido pelo ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfônico, formando um complexo de coloração azul (azul de molibdênio), cuja intensidade de cor foi medida em espectrofotômetro a 660 nm.

4.2.3 Amido

Para a determinação do teor de amido foi utilizado o método descrito por Arêas e Lajolo (1981) com algumas alterações. As amostras foram homogeneizadas com 5,0 mL de

solução de NaOH 0,5 M, neutralizadas com 5,0 mL de ácido acético 0,5 M e completadas para 100 mL com água destilada. Alíquotas de 2,0 mL desta solução foram transferidas para tubos de centrífuga e foram adicionados 8,0 mL de etanol puro para a eliminação dos açúcares solúveis. Após a centrifugação a 12000 x g durante 15 minutos foram efetuadas mais duas lavagens com etanol 80 % com posterior centrifugação. O amido precipitado foi hidrolisado através da incubação com 2,0 mL de tampão acetato 0,2 M, pH 4,8 contendo amiloglicosidase (14,0 U/mL, EC 3.2.1.3) e α -amilase pancreática (0,4 U/mL, EC 3.2.1.1) a 37°C sob agitação constante. Após 2 h de incubação a reação foi interrompida pela adição de 200 μ L de ácido perclórico 0,6 M. A glicose formada foi determinada conforme o método com reagente antrona descrito por Viles e Silverman (1949), utilizando glicose como padrão. Segundo o método 200 μ L da amostra foram incubados em 1 mL de solução de antrona (0,1 % em ácido sulfúrico 76 %). Após o aquecimento a 100 °C, por 10 min, a coloração de glicose formada foi medida pela leitura de absorbância, a $\lambda = 620$ nm em espectrofotômetro (Micronal B582).

4.2.4 Amilose aparente

O teor de amilose presente em amidos isolados de oca, olluco e mashua foi determinado utilizando a metodologia descrita por Morrison e Laignelet (1983). As amostras (40 mg) foram dissolvidas em 5,0 mL de uma solução de dimetilsulfóxido e uréia (6,0 M, 9:1), colocadas em banho de água fervente por 20 min e transferidas para uma estufa a 100 °C durante 90 min para completar a gelatinização do amido. Após o resfriamento, alíquotas de 250 μ L foram transferidas para provetas e 45 mL de água foram adicionados em quatro porções sob agitação após cada adição. De uma solução de iodeto de potássio (2 mg I₂, 20 mg K_I/mL), 1 mL foi acrescentado e o volume final foi ajustado a 50 mL com água destilada. A leitura de absorbância da solução foi realizada a $\lambda = 635$ nm. O teor de amilose foi avaliado por meio de uma curva de calibração utilizando uma mistura de soluções de amilose e amilopectina puras (0 a 100 % de amilose e 100 a 0 % de amilopectina).

4.2.5 Açúcares solúveis totais

A extração de açúcares solúveis totais foi realizada empregando etanol 80 %. A 1 g de amostra foram adicionados 5 mL de etanol 80 % e os tubos colocados em banho a 80 °C por 15 min sob agitação constante. Posteriormente as amostras foram centrifugadas a 12000 x g durante 10 min. O sobrenadante foi recolhido em balão de 25 mL e a extração foi repetida por mais duas vezes. Os sobrenadantes foram juntados no balão e o volume ajustado com etanol 80 %. Uma alíquota de 1 mL foi concentrada em speed-vac e o volume reconstituído com água. O teor de açúcares foi determinado pela reação com antrona como descrito anteriormente e utilizando glicose como padrão.

4.2.6 Propriedades funcionais

4.2.6.1 Poder de intumescimento, solubilidade e capacidade de absorção de água

O poder de intumescimento e a solubilidade dos amidos foram determinados de acordo com o descrito por Leach, McCowen e Schoch (1959). Porções de 0,2 g de amido isolado foram pesadas em tubos de centrífuga de 50 mL, posteriormente adicionou-se 18 g de água destilada. Estas amostras foram aquecidas em banho de água com temperaturas de 40 a 90 °C sob agitação constante por 30 min. Após o resfriamento dos tubos foi adicionada água destilada até completar 20 g. Os tubos foram fechados, homogeneizados e centrifugados a 3000 x g durante 15 min. Do sobrenadante foi tirada uma alíquota de 5 mL e colocada numa cápsula previamente tarada que foi levada à estufa a 105 °C por 24 horas para determinação do peso de amido solubilizado. O amido sedimentado no tubo de centrífuga foi pesado e os parâmetros determinados segundo as equações 1 e 2.

$$(1) - \% \text{ Solúveis} = \text{massa de amido solúvel} \times 400 / \text{massa da amostra} \quad \text{Eq 1}$$

$$(2) - \text{Poder de intumescimento} = \frac{\text{massa do material sedimentado} \times 100}{\text{massa da amostra (seca)} \times (100 - \% \text{ solúveis})} \quad \text{Eq 2}$$

A capacidade de absorção de água foi medida utilizando as mesmas condições, mas foi expressa como o peso do gel formado, por amostra, dividido pelo peso da amostra tratada (TORRUCO UCO; BETANCUR ANCONA, 2007; TORRE-GUTIERREZ; CHEL-GUERRERO; BETANCUR-ANCONA, 2008).

4.2.6.2 Claridade da pasta

A claridade das pastas de amido foi determinada utilizando como referência o método descrito por Perera e Hoover (1999). As suspensões de amido a 1% foram fervidas por uma hora sob agitação e esfriadas até temperatura ambiente (25 °C). As amostras foram estocadas por 5 dias a 4 °C e a turbidez medida por absorbância $\lambda = 640$ nm a partir do tempo zero a cada 24 h.

4.2.6.1 Estabilidade ao congelamento e refrigeração

A estabilidade ao congelamento e refrigeração foi determinada utilizando a metodologia descrita por Eliasson e Ryang (1992), com algumas modificações. Suspensões de amido a 5 % foram aquecidas a 95 °C durante 15 minutos e posteriormente resfriadas até 50 °C, sendo mantidas nesta temperatura por 15 min. Alíquotas (10 mL) colocadas em tubos de centrifuga foram condicionadas a três temperaturas: ambiente, refrigeração a 4 °C e congelamento a -20 °C, por 5 ciclos, esta última em ciclos de congelamento e descongelamento. As amostras foram centrifugadas a 8000 x g por 10 min e posteriormente foi medida a quantidade de água liberada (sinérese).

4.2.7 Propriedades térmicas

4.2.7.1 Calorimetria diferencial de varredura

Para determinar a temperatura de gelatinização e as transições térmicas dos amidos foi empregado um calorímetro modelo 822°, Mettler Toledo, Simple Robot, TSO 801R0, operado com Software EXSTAR6000. Amostras de 3,0 mg de amido (base seca) foram pesadas em uma cápsula de alumínio e o nível de umidade ajustado para 70 %, por adição de água destilada. A cápsula foi hermeticamente fechada e equilibrada à temperatura ambiente durante 1 h. A calibração do sistema foi realizada com índio metálico tomando como referência uma cápsula de alumínio vazia. As amostras foram analisadas numa faixa de aquecimento de 10 a 120 °C numa taxa de 10 °C/min. As transições térmicas das amostras de amido foram definidas como temperatura inicial (T_o), temperatura do pico (T_p), temperatura final (T_f) e a entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}).

4.2.7.2 Propriedades da pasta

As propriedades de pasta dos amidos foram medidas utilizando um Rapid Visco Analyzer (RVA, Newport Scientific, EUA) do laboratório de cereais da UNICAMP. As amostras (3 g) foram suspensas em 25 mL de água destilada (corrigidas para a base de 14 % de umidade). Para dispersar uniformemente as pastas, a velocidade foi ajustada a 960 rpm nos primeiros 10 seg e posteriormente foi reduzida a 160 rpm, sendo mantida esta velocidade durante toda a análise. As suspensões foram equilibradas a 50 °C por 1 min e aquecidas a 95 °C numa taxa de 5 °C/min sendo mantidas nessa temperatura por 9 min. Finalmente as pastas foram resfriadas a 50 °C numa taxa de 5 °C/min. A viscosidade foi expressa em unidades centipoise (cP). A partir dos amilogramas foram avaliados os seguintes parâmetros: Temperatura de pasta (°C), viscosidade máxima (cP), tendência à retrogradação (cP), viscosidade final (cP) e tempo (min) para se atingir o pico de viscosidade. As propriedades de pasta dos amidos foram determinadas utilizando o programa Thermocline for Windows versão 2.3 Newport Scientific Pty Ltd, segundo o método n° 162 proposto pelo ICC (1996).

4.2.8 Propriedades de textura

As propriedades de textura dos géis de amido de oca, olluco e mashua foram determinadas mediante o perfil de análise de textura (TPA) empregando um equipamento TA/XT2 (Stable Microsystems, Surrey, England), equipado com um probe cilíndrico P/25. Suspensões de amido a 6 % foram aquecidas a 95 °C durante 15 min. A pasta formada foi transferida em porções de 40 mL, esfriada a temperatura ambiente e em seguida armazenada a 4 °C durante 24 h. Os géis formados foram diretamente usados para a análise de textura, sendo utilizados os seguintes parâmetros: velocidade pré-teste de 5,0 mm/s; velocidade do teste: 1,0 mm/s; velocidade pós-teste: 5,0 mm/s; distância de perfuração: 10,0 mm. Da curva obtida do perfil de textura, foram calculados a fraturabilidade, dureza, coesividade, adesividade, elasticidade, gomosidade e a mastigabilidade. As análises de TPA foram realizadas em triplicata.

4.2.9 Análises Microscópicas

4.2.9.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização morfológica dos grânulos de amido isolados foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) empregando um modelo Modular High Vacuum Coating System MED 020, marca Bal-Tec, utilizando um Microscópio marca FEI, modelo Quanta 600 FEG no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da USP. As amostras foram preparadas em *stubs* e fixadas sobre fita dupla-face de carbono e recobertas com platina para a metalização no equipamento modular sob tensão de 5,00 KV.

Também foi observada a distribuição do grânulo de amido presente nas tuberosas para o qual as amostras foram cortadas na forma de retângulos de 1 x 2 cm e congeladas a -80 °C, posteriormente foram colocadas em liofilizador descrito anteriormente. A seguir as amostras

foram fraturadas pela metade e fixadas sobre a fita mantendo o lado fraturado para acima e seguindo o mesmo procedimento de preparo feito em amidos antes de serem colocadas para observação.

4.2.9.2 Tamanho dos grânulos de amido

A determinação do tamanho dos grânulos de amido foi realizada por meio da microscopia óptica utilizando equipamento fotográfico Zeiss AXIOPLAN 2 com sistema Macro Viewer Kaiser – RT 1 e analisadores de imagem Leica QWIN 550. Pequenas quantidades de amido isolado foram colocadas em lâminas de vidro e imersas em uma gota de glicerol, posteriormente foram cobertas com uma lâmina de vidro e colocadas para observação. Para cada amostra foram tomadas medidas de 400 grânulos de amido, sendo avaliados os parâmetros comprimento e diâmetro.

4.2.9.3 Microscopia de luz polarizada

A microscopia de luz polarizada foi realizada utilizando um microscópio Carl Zeiss Jenaval Germany, modelo GF-PW. O procedimento de preparo das amostras foi o mesmo do que para a microscopia óptica.

4.3 Análise estatística

A análise estatística foi realizada utilizando o software Statistica 7 (Stat soft. Inc., USA). Foi realizada análise de variância (ANOVA) e o Teste Tukey, que foram aplicados para verificação da existência de diferenças estatísticas entre as medias ao nível de 5 % de probabilidade ($p \leq 0,05$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Rendimento de extração dos amidos de oca, olluco e mashua

O rendimento do processo de extração do amido em relação à matéria fresca e seca inicial é mostrado na **Tabela 4**. A extração do amido de oca apresentou rendimento na base úmida de 5,44 %, a de olluco, 6,40 % e a de mashua, de 1,70 % considerados baixos em função do elevado conteúdo de umidade. Na base seca existe um incremento na porcentagem do rendimento, sendo que o olluco apresenta o maior valor (50,08 %) e a mashua o menor (18,55 %). Estes valores apresentados para a matéria úmida foram próximos aos obtidos em raízes de jactupé (*Pachyrhizus ahipa*), que mostrou rendimento de 4,28 % (LEONEL et al., 2003), e em raízes de mandioquinha-salsa, da variedade Amarela Carandaí, com 6,91 % de rendimento (MATSUGUMA, 2006).

Tabela 4 – Rendimento da extração dos amidos de oca, olluco e mashua.

Amostra	Rendimento (%)	
	BU	BS
Oca	5,44 ± 0,42	39,53 ± 3,08
Olluco	6,40 ± 0,60	50,08 ± 4,78
Mashua	1,70 ± 0,10	18,55 ± 1,08

BU = Base úmida
BS = Base seca

Um fator determinante que influenciaria significativamente no rendimento dos amidos seria o método de extração. Hurtado et al. (1997) citam rendimentos teóricos de 20 a 30 % para a extração de amido de mandioquinha em escala industrial; no entanto, na extração em laboratório encontraram valores bem menores, que variaram entre 6 e 13 %, o que poderia estar

correlacionado com a pureza do amido extraído e a existência de processos industriais bem estabelecidos.

Outro fator é a facilidade da extração do amido, que está relacionada principalmente com a distribuição, o tamanho e a densidade do grânulo. Assim, quanto menor o grânulo, mais demorada e difícil será sua decantação (HOOVER, 2001). Este fato poderia estar relacionado com o observado no processo de extração do amido de mashua, que apresentou menor capacidade de sedimentação, com maior tempo necessário para completá-la. No entanto, o processo de extração estabelecido no presente trabalho facilitou a eliminação de componentes pigmentados, presentes principalmente em mashua e olluco, dando como resultado amidos mais claros e puros.

5.2 Composição química de tuberosas e amidos de oca, olluco e mashua

O amido é constituído basicamente de carboidratos, no entanto, pode conter quantidades relativamente pequenas de outras substâncias, como proteínas, lipídeos e cinzas. A presença destes compostos no amido depende de diversos fatores, como a composição da planta e a metodologia empregada para a extração do amido (TESTER; KAKARLAS; QI, 2004; MATSUGUMA, 2006). A **Tabela 5** mostra os resultados obtidos para a composição química, tanto para as tuberosas como dos amidos de oca, olluco e mashua.

A composição química dos tubérculos de oca, olluco e mashua, em relação ao conteúdo de proteínas e cinzas, foi similar àquelas apresentadas por Gross et al. (1989) para estas mesmas tuberosas.

A mashua mostrou o maior teor de proteínas, lipídeos e açúcares totais e o menor conteúdo de amido (41,35 %) em relação à oca e ao olluco, que apresentaram valores próximos entre si no conteúdo de lipídeos (0,72 e 0,65 % respectivamente). Na oca foram encontradas as menores porcentagens de proteínas, resíduo mineral fixo e fibra solúvel e o maior conteúdo de carboidratos (87,97 %). O olluco apresentou elevado teor de fibra solúvel, com 6,49 %. Nesta mesma amostra também foi observado o menor conteúdo de açúcares totais (5,26 %).

Tabela 5 – Composição química das tuberosas e dos amidos de oca, olluco e mashua (% base seca).

	Oca		Olluco		Mashua	
	Tuberosa	Amido	Tuberosa	Amido	Tuberosa	Amido
Proteínas	6,84±0,07 ^{1 c 2}	0,00	8,06±0,07 ^b	0,00	9,21±0,18 ^a	0,00
Lipídeos	0,72±0,03 ^b	0,00	0,65±0,01 ^b	0,08±0,00 ^a	0,92±0,04 ^a	0,02±0,00 ^b
Carboidratos*	87,97±0,03 ^a	99,81±0,01 ^a	85,87±0,22 ^b	99,73±0,04 ^a	84,70±0,12 ^c	99,68±0,08 ^a
- Fibra solúvel	0,29±0,02 ^c	0,00	6,49±0,41 ^a	0,00	5,04±0,09 ^a	0,00
- Fibra insolúvel	6,85±0,34 ^b	0,00	7,22±0,21 ^b	0,00	10,55±0,03 ^a	0,00
- Açúcares totais	23,28±2,02 ^b	0,00	5,26±0,35 ^c	0,00	27,70±1,18 ^a	0,00
- Amido	56,82±1,01 ^b	99,21±0,78 ^a	64,96±1,97 ^a	99,05±1,49 ^a	41,35 ± 1,60 ^c	99,56±0,95 ^a
Amilose	ND	27,60±0,41 ^a	ND	26,49±0,86 ^a	ND	27,44±0,43 ^a
Fósforo	ND	0,044±0,01 ^b	ND	0,047±0,01 ^b	ND	0,081±0,00 ^a
Resíduo mineral fixo	4,48 ± 0,03 ^b	0,15±0,01 ^b	5,40 ± 0,20 ^a	0,17±0,01 ^b	5,10 ± 0,09 ^a	0,28±0,01 ^a
Umidade	86,23±0,69	10,93±1,06	87,40±0,67	10,97±0,09	90,84±0,56	8,44±0,31

*Calculado por diferença.

ND: Não determinado.

¹Média ± Desvio Padrão.

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

No amido de oca não foi possível identificar o conteúdo de proteínas, lipídeos, açúcares totais e fibras em função de seu baixo teor. Porém, Hernández-Lauzardo et al. (2004) encontraram teores de 0,34 % de proteínas e 0,52 % de lipídeos em amidos de oca. Segundo Hoover (2001), amidos de raízes e de tubérculos são caracterizados por conter baixo teor de lipídeos, proteínas e resíduo mineral fixo, os quais não teriam efeito pronunciado nas propriedades funcionais do amido. No total, os teores destes compostos presentes no amido das 3 amostras não atingiram 1% do total, indicando a eficiência no processo de extração dos amidos que apresentaram alto grau de pureza (ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008; TORRUCO-UCO; BETANCUR-ANCONA, 2007).

O conteúdo de fósforo para amido de mashua foi elevado em comparação com amidos de oca e olluco, que apresentaram valores de 0,044 % e de 0,047 %, respectivamente. Surco (2004), que também estudou amidos de oca, olluco e mashua, observou teores de fósforo similares em amidos de oca e olluco, com 0,04% para ambos os amidos, enquanto que o conteúdo de fósforo encontrado em amido de mashua foi menor (0,05 %) em relação ao valor observado no presente estudo (0,081 %), para este mesmo amido.

Este elevado teor de fósforo encontrado no amido de mashua foi próximo ao apresentado pelo amido de batata, que, segundo Lim, Kasemsuwan e Jane (1994) e Buleón et al. (1998), contém o nível mais elevado com 0,089 %. Valores de até 0,07 % também foram encontrados em amidos de algumas variedades de cevada (*Hordeum vulgare*) (SONG; JANE, 2000). Já os amidos de oca e olluco mostraram teores semelhantes àqueles apresentados por amidos de taewa (*Maori potato*), que foi de 0,044 %, segundo Singh, McCarthy e Singh (2006), e de trigo, que foi de 0,047 %, de acordo com Franco et al. (2002).

A presença de grupos fosfato ligados covalentemente em amidos nativos tem grande impacto sobre as propriedades reológicas do amido isolado (BLENNOW et al., 2000b). Em amido de cereais, os fosfolipídios tornam a pasta mais opaca e menos viscosa; no entanto, em amidos de tuberosas, os grupos fosfato incrementam a claridade (transparência), tornando estes mais viáveis ou favorecendo a sua aplicação em diversos usos, principalmente na indústria de alimentos. Teores elevados de fósforo são desejáveis na elaboração de alimentos para aumentar a consistência, a capacidade de ligação com a água, o poder de intumescimento, a estabilidade da pasta e a viscosidade do produto final (BLENNOW et al, 2000b; HOOVER, 2001; SINGH; MCCARTHY; SINGH, 2006; KARIM et al., 2007). Ressalta-se, ainda, que amidos nativos com alto grau de fosforilação evitam ou reduzem a necessidade de modificar suas propriedades funcionais por meio de processos químicos industriais caros e prejudiciais ao meio ambiente (BLENNOW et al., 2002).

Os amidos extraídos de oca, olluco e mashua mostraram teores de amido similares aos encontrados em amidos extraídos de mandioca (99,32 %) e milho (99, 62 %) (DEMIATE; OETTERER; WOSIACKI, 2001) e maiores que os observados em amidos de milho (91,4 %) e oca (90,50 %), estudados por Hernandez-Lauzardo et al. (2004), e amido de maca (87,83 %), estudado por Rondán-Sanabria e Finardi-Filho (2009).

O conteúdo de amilose foi similar nas 3 amostras, sendo de 27,60 %, para amido de oca, 26,49 %, para amido de olluco e 27,44 %, para amido de mashua.

Surco (2004) mostrou valores semelhantes aos encontrados no presente estudo com teores de amilose de 26,00 e 27,00 %, para amidos de olluco e mashua, respectivamente. Por outro lado, o teor de amilose observado no amido de oca foi menor do que aqueles encontrados por Hernández-Lauzardo et al. (2004), que foi de 33,0 %, e por Surco (2004), de 29,00 %, além de ser superior àquele encontrado por Santacruz et al. (2002), que obtiveram valores entre 17,4 e 19,4 %, para este mesmo amido.

Os teores de amilose observados em amidos de oca, olluco e mashua foram próximos àqueles encontrados em amidos de gengibre (26,50 %) (PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006), trigo (27,50 a 28,70 %) (FRANCO et al., 2002; QUIAN; RAYAS-DUARTE; GRANT, 1998) e cevada (27,5 %) (TESTER; MORRISON, 1990). Teores inferiores de amilose foram encontrados em amidos de maca (20,45 %) (RONDÁN-SANABRIA; FINARDI-FILHO, 2009), cultivares de batata (18,40 a 26,20 %) (NODA et al., 2007), batata doce (12,80 a 20,60 %) (NODA; KOBAYASHI; SUDA, 2001; HERNÁNDEZ-MEDINA et al., 2008), mandioca (17,00%), araruta - *Marantha arundinacea* (22,70 %) (HERNÁNDEZ-MEDINA et al., 2008), mandioquinha-salsa (17,81 a 21,67 %) (ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008) e cultivares de arroz (4,10 a 18,86 %) (SINGH et al., 2006; SODHI; SINGH, 2003). No entanto, teores superiores foram observados em amido de sementes de pinhão - *Araucaria araucana* (42,10 %) (HENRIQUEZ et al., 2008), trigo sarraceno - *Fagopyrum esculentum* (46,60 %) (QUIAN; RAYAS-DUARTE; GRANT, 1998), feijão verde - *Vigna radiata* (32,9 %) (LI; YEH, 2001) e milho (29,40 %) (TESTER; MORRISON, 1990).

As quantidades relativas de amilose e amilopectina são conhecidas por influenciar as propriedades tecnológicas e nutricionais da pasta de amido, como a suscetibilidade a hidrólise enzimática, gelatinização, retrogradação, poder de intumescimento e solubilidade, entre outros (GÉRARD et al., 2001). Assim, por exemplo, amidos com elevado conteúdo de amilose apresentam menor intumescimento, solubilidade e suscetibilidade à ação enzimática, sendo utilizados como espessante e agentes fortificantes de géis, porém apresentam o problema da retrogradação. O maior teor de amilopectina favorece o inchamento do grânulo e melhora a uniformidade, a estabilidade e a textura dos amidos, além de melhorar a estabilidade ao

descongelamento dos alimentos quando congelados (SLATERY et al., 2000; MASSAUX et al., 2008; RILEY ; WHEATLEY ; ASEMOTA, 2006; JANE et al., 1999).

Segundo o estudo de Noda, Kobayashi e Suda (2001), o conteúdo de amilose pode ser influenciado pelas condições climáticas e pelo tipo de solo. A determinação do conteúdo de amilose em amidos de 2 cultivares de batata-doce cultivadas em 4 temperaturas de solo (15, 21, 27 e 33 °C) mostrou baixo teor de amilose quando a batata-doce foi cultivada em temperaturas de solo de 15 e 21 °C. Porém, baseados em relatos preliminares, os autores concluíram que a influência da temperatura de desenvolvimento na síntese de amilose também pode variar de acordo com as espécies vegetais e os cultivares (NODA et al., 1996).

O cultivo e a produção destas tuberosas, próprias de regiões alto-andinas, em países tropicais como o Brasil, poderiam não ser aplicáveis devido principalmente às condições nas quais normalmente se desenvolvem. No entanto, não seriam completamente inviável, devido principalmente à existência de outros produtos originários destas zonas os quais se adaptaram às condições edafoclimáticas semelhantes àquelas da região de origem, como a mandioca-salsa, a qual é cultivada principalmente na região sudeste brasileira. Porém, as mudanças nas condições de cultivo destas tuberosas poderiam abarcar variações nas suas propriedades, principalmente do amido.

5.3 Poder de intumescimento, solubilidade e capacidade de absorção de água

O poder de intumescimento do amido, sua consequente solubilidade e sua capacidade de absorção de água encontram-se diretamente correlacionados com o aumento na temperatura, o qual provoca a abertura das cadeias e o rompimento das ligações entre as macromoléculas, o que permite a entrada das moléculas de água e a lixiviação da amilose. Nos amidos de oca, olluco e mashua estas propriedades começaram a se manifestar a partir dos 50 °C.

A **Figura 13** mostra que o poder de intumescimento dos grânulos de amido de olluco foi menor em relação aos grânulos de oca e mashua, indicando que os primeiros mostraram maior resistência ao intumescimento devido provavelmente à presença de forças associativas

mais fortes mantendo a estrutura (PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006). Esta afirmação concordaria com a de alguns autores que relacionaram o elevado poder de intumescimento apresentado pelo amido de mandioca, araruta e batata-doce, que começou a se manifestar a partir de 60 °C, com a debilidade das forças interassociativas que mantêm a estrutura do grânulo (LEACH; MCCOWEN; SCHOCH, 1995; PERONI; ROCHA; FRANCO, 2006).

Figura 13 – Poder de intumescimento dos amidos de oca, olluco e mashua em função da temperatura.

O percentual de solubilidade em função da temperatura para as 3 amostras se encontra apresentado na **Figura 14**. As suspensões do amido de oca aquecidas em temperaturas de 60 até 80 °C apresentaram maior solubilidade em relação aos amidos de mashua e olluco. A 90 °C a solubilidade e o poder de intumescimento, tanto da oca como da mashua, não puderam ser medidos, pois não houve separação entre as fases o que indicaria que o poder de intumescimento foi máximo ou a solubilidade foi de 100 % para estes amidos. Amido de mandioca (SILVA et al., 2006) e amido modificado de mandioquinha-salsa (MATSUGUMA, 2006) também não apresentaram separação de fases em temperaturas de 90 °C.

Figura 14 – Percentual de solubilidade de amidos de oca olluco e mashua em função da temperatura.

De forma geral, o poder de intumescimento e a solubilidade encontram-se correlacionados e apresentam comportamento similar porque dependem da proporção e o arranjo das moléculas de amilose e amilopectina, o peso molecular das frações, a distribuição do peso molecular, o grau de ramificação e a conformação e extensão das cadeias externas da amilopectina (OLIVEIRA, 2007; LEACH; McCOWEN; SCHOCH, 1959; ASAOKA; BLANSHARD; RICKARD, 1992). Nesse sentido, sugere-se que as moléculas de amilopectina presentes em géis de oca e mashua possam apresentar cadeias ramificadas muito mais longas, que, segundo Matsuguma (2006) e Peroni (2003), incrementariam o poder do intumescimento, já que o conteúdo de amilose foi similar nas três amostras.

Por outro lado, o elevado poder de intumescimento e a solubilidade também podem ser atribuídos ao maior teor de grupos fosfato presentes na amilopectina. Estes favoreceriam a hidratação do grânulo de amido por meio do enfraquecimento das ligações, resultante da repulsão existente entre os grupos fosfato e as cadeias adjacentes (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996; SINGH et al., 2003; KAUR; SINGH; SODHI, 2002). Por analogia, o alto teor de fósforo presente no amido de mashua (0,081 %) poderia ser responsável pelo seu elevado poder de intumescimento e solubilidade.

Em relação à capacidade de absorção de água (**Figura 15**), observa-se que os amidos de oca e mashua mostraram valores semelhantes em temperatura de 60 °C. Entre 70 e 80 °C a

mashua mostra os valores mais elevados em relação à oca e ao olluco. Finalmente, em 90 °C as suspensões de amido de mashua e oca alcançaram valor máximo de 102 g água/g amido, seguidos pelo olluco, com 92,19 g água/g amido. Estes valores são elevados quando comparados com amido de maca, que apresentou capacidade de absorção de água de 45,9 g água/g amido (RONDAN-SANABRIA; FINARDI-FILHO, 2009).

Figura 15 – Capacidade de absorção de água em amidos de oca, olluco e mashua em função da temperatura.

Estas propriedades observadas nestes amidos, principalmente oca e mashua, poderiam favorecer sua aplicação na elaboração de alimentos pré-preparados, como pudins, purê de batatas, polenta, cuscuz entre outros.

5.4 Claridade da pasta

As suspensões gelatinizadas de amido de oca, olluco e mashua apresentaram diminuição progressiva da claridade da pasta durante o período de armazenamento. Nos resultados apresentados na **Figura 16** observou-se variação significativa ($P < 0,05$) na claridade da pasta entre as 3 amostras. O amido de olluco apresentou menor claridade em

relação ao de oca e mashua, mas mostrou maior estabilidade ao armazenamento. Esta estabilidade foi similar àquela apresentada em amidos de maca e mandioquinha-salsa (RONDÁN-SANABRIA; FINARDI-FILHO, 2009; PIRES, 2005).

O amido de oca mostrou a maior claridade em relação aos demais, apresentando pequena diminuição (constante e progressiva) da claridade até o 5º. dia de armazenamento e depois de forma mais intensa. Nas suspensões do amido de mashua observou-se pequeno incremento da claridade depois do 1º. dia, para começar a diminuir novamente a partir do 2º. dia. A partir do 5º. dia observou-se maior incremento na turbidez das amostras. No 7º. dia de armazenamento, a diminuição da claridade das suspensões gelatinizadas de amido de mashua foi maior em relação às de amido de oca e olluco, indicando elevada turbidez para este amido. Pode-se dizer que, nas condições ensaiadas, as pastas de amido de oca e de mashua apresentaram comportamentos semelhantes até o 6º. dia, variando apenas a escala dos resultados.

Figura 16 - Claridade de pasta dos amidos de oca, olluco e mashua em função do tempo de armazenamento.

Os valores de absorbância encontrados no presente estudo foram menores quando comparados com aqueles encontrados para amido de raízes de maca, com 0,51 no 1º. dia de armazenamento (RONDÁN-SANABRIA; FINARDI-FILHO, 2009), que foi analisado na

mesma concentração (2 %). Em amido de batata foi observada diminuição gradativa da claridade durante os primeiros 5 dias de armazenamento a 4 °C, variando de 1,25 a 1,85 do 1º. ao 5º. dias de armazenamento (KAUR; SINGH; SODHI, 2002), indicando elevada claridade dos géis de amidos de oca, olluco e mashua.

Geralmente, as pastas obtidas a partir de amidos de tubérculos e raízes, como batata ou mandioca, permanecem mais claras em comparação com amidos de cereais, como milho ou trigo, e, embora (ao resfriarem) apresentem certo aumento na viscosidade, não chegam a formar géis opacos (APLEVICZ, 2006).

A elevada claridade apresentada por uma suspensão de amido pode ser explicada por baixos teores de amilose. A diminuição da claridade da pasta como consequência do armazenamento, por sua vez, pode ser atribuída à reassociação das cadeias de amilose e amilopectina que conduziriam ao desenvolvimento de zonas funcionais que dispersariam significativas quantidades de luz. (PERERA; HOOVER, 1999; OLIVEIRA, 2007; SODHI; SINGH, 2003). Diferenças na claridade nas amostras avaliadas, não podem ser qualificadas pelo teor de amilose por serem similares.

Por outro lado, o estudo feito por Karam (2003) em amidos de mandioca, milho e inhame mostrou que a claridade da pasta poderia ser explicada não só pelo teor de amilose, mas também pelo menor comprimento molecular da amilose o que facilitaria o alinhamento das cadeias lineares, favorecendo a rápida reassociação pelas pontes de hidrogênio.

Outros fatores importantes que contribuiriam para uma maior claridade na pasta seria a repulsão entre os grupos fosfato, carregados negativamente e unidos à fração da amilopectina do amido (PERERA; HOOVER, 1999; SINGH et al., 2003), e a ausência de fragmentos remanescentes de grânulos (CRAIG et al., 1989). Com base nesta informação se esperava que, pelo elevado conteúdo de fósforo, o amido de mashua apresentasse maior claridade da pasta. Contudo, isto foi observado para o amido de oca, que apresentou a maior claridade a qual poderia estar relacionada a outros fatores, como os acima mencionados por Karam (2003) e Craig et al. (1989).

A claridade da pasta também pode ser afetada pela capacidade de absorção de água do grânulo de amido (TORRE-GUTIERREZ; CHEL-GUERRERO; BETANCUR-ANCONA, 2008; SINGH et al., 2006; PERERA; HOOVER, 1999). Isto coincide com os resultados atuais

nos quais o amido de olluco apresentou menor capacidade de absorção de água, bem como menor clareza, em relação aos amidos de oca e de mashua. Esta propriedade favoreceria, por exemplo, a aplicação destes amidos em coberturas de tortas doces e outros produtos de confeitaria.

5.5 Estabilidade ao congelamento e refrigeração

As propriedades de retrogradação dos amidos se encontram indiretamente influenciados pelo arranjo estrutural das cadeias de amido dentro das regiões amorfas e cristalinas do grânulo não gelatinizado. Este arranjo, por sua vez, influencia no grau de degradação do grânulo durante a gelatinização e nas interações que ocorrem entre as cadeias de amido durante o armazenamento do gel (PERERA; HOOVER, 1999).

As suspensões de amido de oca, olluco e mashua apresentaram estabilidade sem perda de água durante 5 dias de estocagem sob temperaturas ambiente e de refrigeração. No entanto, observou-se baixa estabilidade para as 3 amostras submetidas ao congelamento e, por conseguinte, elevada sinérese. Em função da estabilidade das amostras sob as temperaturas ambiente e de refrigeração, nas quais não houve sinérese, serão discutidos os ensaios dos géis submetidos à temperatura de congelamento.

A **Figura 17** mostra a baixa estabilidade após o primeiro dia de estocagem sob congelamento para as 3 amostras. A água liberada a partir das suspensões dos 3 amidos aumentou na medida em que o número de ciclos de congelamento-descongelamento aumentou. Isso pode ser observado principalmente nas suspensões de amido de olluco, que mostraram menor estabilidade e, conseqüentemente, maior sinérese em relação com oca e mashua após o 2º ciclo de descongelamento, alcançando valor máximo de 74,42 % no 5º. dia. Este elevado percentual indica alta reassociação molecular que permite liberar grande quantidade de água.

No quinto dia de armazenamento, os valores obtidos mostraram baixa sinérese apresentada pelo amido de mashua e, com isso, maior estabilidade ao congelamento.

Figura 17 – Sinérese em géis de amido de oca, olluco e mashua em função do tempo de armazenamento sob congelamento.

Quando um gel de amido é submetido a sucessivos ciclos de congelamento e descongelamento, a estrutura do gel é afetada, devido à redistribuição e diluição das pastas de amido pelo crescimento e dissolução dos cristais de gelo (HERNÁNDEZ-MEDINA et al., 2008). A estabilidade ao congelamento pode ser avaliada pela cinética da sinérese nos géis como consequência do reordenamento das moléculas do amido.

O teor de amilose influencia na retrogradação do amido, que leva à perda de água durante os processos de congelamento e descongelamento. A repetição destes ciclos de congelamento-descongelamento acelera a retrogradação e a sinérese, levando a mudanças na consistência e ao aumento do endurecimento dos alimentos que contêm amido. Estas mudanças na textura podem prejudicar o emprego do amido em determinados alimentos, principalmente em produtos industrializados nos quais ocorrem estes ciclos, em função de transporte, armazenamento ou manipulação, antes do consumo final (OLIVEIRA, 2007; GARRIDO, 2008; SILVA et al., 2006).

Além do elevado conteúdo de amilose, outros fatores, como o comprimento das cadeias de amilopectina, o grau de polimerização de amilose e amilopectina, o grau de associação entre os componentes do amido, a presença de materiais intermediários e o tamanho e forma dos grânulos de amido, também poderiam desempenhar papéis importantes na

retrogradação durante o armazenamento sob refrigeração (YAMIN et al., 1999; SINGH et al., 2003).

Nos ciclos de congelamento e descongelamento até o 5º. dia, como consequência da liberação da água, foi observada a formação de pastas mais esbranquiçadas, com elevada firmeza e separadas da água na parte inferior dos tubos.

O amido de batata apresenta baixa sinérese devido à presença de grupos fosfato carregados negativamente que se repelem mutuamente, limitando a reorganização da amilopectina, o que permite a formação de um gel forte (SINGH et al., 2009). O elevado conteúdo de fósforo presente no amido de mashua poderia influenciar no mesmo sentido, com menor sinérese apresentada em relação aos amidos de oca e de olluco.

Matsuguma (2006) observou elevados valores de liberação de água em amidos nativos e modificados de variedades de mandioquinha-salsa, os quais foram submetidos a três ciclos de congelamento-descongelamento. Nos amidos nativos, a sinérese apresentada no primeiro ciclo de descongelamento foi de até 22,8 %, com aumento na liberação de água que alcançou valores de até 70,2 % no terceiro ciclo de descongelamento.

Amidos de banana também mostram baixa estabilidade ao descongelamento, com elevada sinérese. Dados obtidos por Bello-Pérez et al. (1999) mostram géis de amido de banana com perda de 50 % da água incorporada, em um único ciclo de congelamento-descongelamento. Dados posteriores com amidos de banana nativo e modificado, que foram submetidos a quatro ciclos de congelamento-descongelamento, mostraram que a modificação aumentou a estabilidade dos amidos, porém ainda foi observada elevada sinérese, com perdas de água de até 60 % durante o primeiro e o segundo ciclos de descongelamento (BELLO-PÉREZ et al., 2002).

Os amidos de oca, olluco e mashua não apresentam sinérese quando armazenados sob refrigeração, podendo ser utilizados em produtos como recheios de bolos, alimentos infantis e sobremesas geladas.

5.6 Calorimetria diferencial de varredura

Os resultados obtidos para as propriedades de gelatinização, determinados através de calorímetro diferencial de varredura, encontram-se resumidos na **Tabela 6** e na **Figura 18**.

Tabela 6 – Propriedades térmicas de amidos de oca, olluco e mashua.

Amostra	T _o (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔH _{gel} (J/g)
Oca	50,26±0,30 ^{1 b 2}	55,17±0,03 ^b	63,91±1,43 ^b	9,66±0,68 ^a
Olluco	52,81±0,52 ^a	58,93±0,42 ^a	67,88±0,34 ^a	10,23±0,54 ^a
Mashua	51,85±0,41 ^a	56,92±0,10 ^{ab}	65,22±0,28 ^b	9,78±0,58 ^a

T_o: temperatura inicial;

T_p: temperatura do pico de gelatinização;

T_c: temperatura final;

ΔH: entalpia de gelatinização

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 amido de oca mostrou baixas temperaturas de início e de pico de gelatinização em relação aos amidos de olluco e mashua, apresentando temperatura inicial (T_o) e de pico (T_p) de 50,26 e 55,17 °C, respectivamente, porém, a temperatura de conclusão (T_c) foi menor do que aquela apresentada pelo amido de olluco e similar à apresentada pelo amido de mashua. Os amidos de olluco e mashua apresentaram valores similares na temperatura inicial (T_o), com 52,81 °C e 51,85 °C, respectivamente. Estes valores na T_o eram esperados, uma vez que os valores de poder de intumescimento e de solubilidade começaram a se manifestar a partir de 50 °C de temperatura nas três amostras.

Figura 18 – Termogramas dos amidos de oca (A), olluco(B) e mashua (C).

A entalpia de gelatinização fornece uma medida global da cristalinidade (qualidade e quantidade) e é um indicador da perda da ordem molecular dentro do grânulo, a qual acontece na gelatinização. A baixa entalpia sugere o menor grau de organização ou a menor estabilidade dos cristais (SINGH; McCARTHY; SINGH, 2006).

As entalpias de gelatinização (J/g) (apresentadas pelos 3 amidos não foram significativamente diferentes, sendo que os valores encontrados foram de 9,66 J/g para amido de oca, 10,23 J/g, para olluco e 9,78 J/g, para amido de mashua.

O estudo feito por Santacruz (2002) em amido de oca mostra resultados semelhantes nas temperaturas de início (50,2 °C), de pico (55,9 °C) e de conclusão (63,3 °C), mas com entalpia de 14,6 J/g. No entanto, Hernandez-Lauzardo et al. (2004) observaram temperatura de pico de 64,04, com entalpia de 12,15 J/g. Estas diferenças apresentadas para amido de oca podem ser atribuídas a diversos fatores, como conteúdo de amilose e de fósforo; comprimento da cadeia de amilopectina; distribuição do tamanho e da forma do grânulo (SINGH; McCARTHY; SINGH, 2006; NODA et al., 1996; SINGH; SINGH, 2001); umidade; estágio de maturação; condições ambientais, como pressão e danos mecânicos; condições experimentais; e variações na metodologia (BICUDO, 2008).

Bicudo (2008) analisou as transições térmicas em diversas fontes de amido preparando suspensões de amido:água em uma relação de 1:4, aplicando tempo de equilíbrio de 2 horas e utilizando uma razão de aquecimento de 5 min com temperaturas variando de 30 a 100 °C.

Para amido de batata, Bicudo obteve valores de $T_o = 56,4$, $T_p = 63,7$ °C e $\Delta H = 8,2$ J g⁻¹. Em comparação, Karlsson e Eliasson (2003) obtiveram valores semelhantes em $T_p = 63,3$ °C, mas com entalpia de 17,2 J g⁻¹ para este mesmo amido. Bicudo (2008) sugeriu que variações nesses valores podem ocorrer devido às diferenças nas condições de experimentação, tais como o tempo de equilíbrio, as diferenças na concentração das suspensões e a razão de aquecimento.

Variações nos resultados obtidos para amido de oca, em comparação com os outros autores, também podem ser devidas às diferenças nas condições experimentais. Por exemplo, Santacruz (2002) não menciona o método de calibração do aparelho e nem se as amostras foram previamente equilibradas à temperatura ambiente. Por outro lado, Henandez-Lauzardo et al. (2004) utilizaram suspensões de amido:água em uma relação de 2:7.

As temperaturas de transição podem também ser influenciadas pelo tamanho do grânulo. Assim, grânulos com maior tamanho apresentariam baixas transições de temperatura (SINGH; McCARTHY; SINGH, 2006). Outro fator importante que influenciaria nas propriedades térmicas do amido seria o conteúdo de fósforo. Como foi sugerido por Singh; McCarthy e Singh (2006), os grupos fosfato poderiam desestabilizar as estruturas cristalinas nas regiões da amilopectina no grânulo de amido, levando à diminuição das temperaturas de gelatinização e fusão. De acordo com esta afirmação, o elevado conteúdo de fósforo apresentado pelo amido de mashua poderia ser um fator importante na determinação das suas propriedades térmicas apresentadas.

As propriedades térmicas apresentadas pelos 3 amidos foram baixas quando comparadas com aquelas apresentadas por amidos de makal ($T_o = 72,6$ °C; $T_p = 78,5$ °C; $T_c = 84,2$ °C e $\Delta H = 15,0$ J/g) (TORRUCO-UCO; BETANCUR-ANCONA, 2006) e maiores que as apresentadas por amido de maca ($T_o = 45,7$ °C; $T_p = 47,7$ °C; $T_c = 51,16$ °C e $\Delta H = 6,22$ J/g) (RONDÁN-SANABRIA; FINARDI-FILHO, 2009). As temperaturas de gelatinização obtidas foram relativamente baixas, especialmente para oca, o que favoreceria o uso em alimentos que não precisem de altas temperaturas de processamento, como doces, pudins entre outros.

5.7 Propriedades da pasta

As curvas de empastamento obtidas a partir da medição da viscosidade das suspensões de amido durante o ciclo de aquecimento refletem os eventos moleculares que ocorrem nos grânulos de amido e propiciam um meio de comparação do comportamento dos amidos durante e após o cozimento. Assim, durante o empastamento um pico de viscosidade é obtido, quando existe a maioria dos grânulos totalmente inchados, grânulos intactos e o alinhamento molecular de qualquer polímero solubilizado ainda não ocorreu (TSAI; LI; LII,1997). Na fase de temperatura constante (95°C), os grânulos de amido começam a se quebrar e a solubilização dos polímeros de amilose e amilopectina continua. Neste ponto ocorre uma quebra seguida de diminuição na viscosidade. Finalmente, na fase de resfriamento, os polímeros de amilose e amilopectina começam a se re-associar e outro aumento na viscosidade é registrado. Este segundo aumento da viscosidade é conhecido como tendência a retrogradação ou *set-back* (PERONI, 2003). As propriedades de viscosidade dos amidos de oca, olluco e mashua avaliados pelo RVA encontram-se sumarizadas na **Tabela 7** e na **Figura 19**.

Tabela 7 - Propriedades de pasta em amidos de oca, olluco e mashua determinadas pelo RVA.

Propriedades de pasta	Amido		
	Oca	Olluco	Mashua
Pico de viscosidade (cP)	7715,25±41,98 ^a	7782,75±10,66 ^a	6202,00±140,71 ^b
Resistência (cP)	756,33±59,35 ^b	2186,25±42,73 ^a	2203,75±21,48 ^a
Quebra (cP)	7056,25±95,47 ^a	5585,25±29,68 ^b	3899,00±73,78 ^c
Viscosidade final (cP)	2282,00±51,48 ^c	2638,00±48,34 ^a	2541,00±51,70 ^b
Tendência à retrogradação (cP)	1664,00±50,74 ^a	442,50±21,14 ^b	314,33±30,17 ^c
Tempo de pico (min)	2,78±0,07 ^c	3,42±0,07 ^a	3,18±0,07 ^b
Temperatura de pasta (°C)	63,56±0,58 ^c	67,04±0,10 ^a	65,20±0,37 ^b

cP: Centipoise

¹Média ± Desvio Padrão

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

Os resultados obtidos por RVA mostraram amidos de fácil cozimento, com o menor tempo de pico apresentado pela oca (2,78 min). No entanto, é possível observar que os 3 amidos mostram-se instáveis ao cozimento, apresentando picos de viscosidade máxima e rápido decréscimo.

Como pode ser observado, a temperatura de pasta para os 3 amidos foi mais elevada do que a temperatura de pico de gelatinização (T_p) e similar à temperatura de conclusão (T_c), determinadas pelo DSC (**Tabela 6**); contudo, a temperatura de pasta foi menor para o amido de oca (63,56 °C) e maior para o amido de olluco (67,04 °C), conforme os dados observados por DSC. Baixas temperaturas de empastamento dos amidos indicam menor grau de associação nas zonas amorfas dos grânulos e, por conseguinte, menor resistência do grânulo de amido para se intumescer (SANDHU; SINGH, 2007). O mesmo pode ser observado principalmente nos amidos de oca e mashua, que apresentaram elevado poder de intumescimento (**Figura 13**).

Em comparação com os amidos de olluco e mashua, o de oca apresentou o menor tempo de formação de pico e, após a viscosidade máxima, sua quebra foi abrupta (7056,25 cP), mostrando menor resistência (756,33 cP) e maior tendência à retrogradação (1664,00 cP). Estes resultados sugerem menor estabilidade a processos mecânicos.

Figura 19 – Viscoamilogramas dos amidos de oca, olluco e mashua.

Quebras acentuadas podem ser associadas a elevados graus de colapso dos grânulos de amido intumescidos, ou seja, baixa viscosidade mínima. Assim, corresponderia a liberação maior de amido solubilizado capaz de se re-associar durante o resfriamento, provocando alta retrogradação (HIGLEY, 2003). A alta quebra na pasta de amido de oca resultou em redução da viscosidade final (2282,00 cP), porém esta perda da viscosidade da pasta não foi superada pelo incremento de viscosidade resultante da retrogradação. Este fato também pode ser observado nos amidos de olluco e mashua.

De acordo com as análises químicas, os teores de amilose apresentados foram similares para os três amidos, indicando a influência de outros fatores nas propriedades de pasta apresentadas. Entre estes outros fatores podemos citar o conteúdo de fósforo e a distribuição dos comprimentos de cadeias ramificadas de amilopectina (JANE et al., 1999).

Como mencionado anteriormente, níveis elevados de fósforo podem afetar as propriedades da pasta, favorecendo o rápido intumescimento e a maior viscosidade (HIGLEY et al., 2003, PERONI, 2003; HOOVER, 2001). No presente estudo foi observado elevado nível de fósforo na mashua. Este amido, porém, estabeleceu uma contradição ao apresentar o menor pico de viscosidade, fazendo crer que outros fatores, como a rigidez da estrutura do grânulo de amido, poderiam estar relacionados, conforme mencionado por Sandhu e Singh (2007) ao analisarem tais propriedades em amido de milho. Por outro lado, o amido de mashua também apresentou baixa tendência à retrogradação, em comparação com os demais amidos, o que poderia estar relacionado com a presença de cadeias de amilose com alto peso molecular, como foi sugerido por Peroni (2003) para outras fontes.

A temperatura de empastamento apresentada pelos três amidos foi maior do que aquelas observadas em amidos nativos e modificados de variedades de mandioquinha-salsa, que se situaram entre 58,4 °C até 62,5 °C (MATSUGUMA, 2006), e menor do que as apresentadas por amidos de batata-doce (entre 74,18 e 78 °C) (SHARIFFA et al., 2009; TETCHI et al., 2007) e algumas variedades de batata (até 71,85 °C) (KAUR et al., 2009). Estas baixas temperaturas de empastamento apresentadas pelos amidos de oca, olluco e mashua podem determinar o seu potencial uso em alimentos de preparo instantâneo, como sopas, macarrões e sobremesas. Outro dado interessante seria a tendência à retrogradação apresentada pelas amostras. Comparando-se com os dados observados na análise de estabilidade à refrigeração (item 5.5), verifica-se que estes amidos, principalmente mashua e olluco,

apresentam baixa tendência à retrogradação e sem perda de água. Estas propriedades contribuiriam para sua digestibilidade e a possibilidade de serem aproveitados para o uso culinário em dietas para crianças e idosos (PERONI, 2003).

A viscosidade do amido pode ser desejável de acordo com o tipo de alimento. Amidos com baixa viscosidade podem ser empregados na elaboração de sopas prontas, por exemplo, e amidos com elevada viscosidade podem ser úteis na elaboração de recheios de tortas.

5.8 Propriedades de textura

As propriedades de textura dos géis de amido de oca olluco e mashua são mostradas na **Tabela 8** e na **Figura 20**.

Tabela 8 – Propriedades de textura de géis de amidos de oca, olluco e mashua.

	Dureza (N)	Fraturabilidade (N)	Adesividade (Ns)	Elasticidade (s)	Coesividade	Gomosidade (N)	Mastigabilidade (Ns)
Oca	2,49±0,01 ^{1a2}	1,68±0,96 ^a	1,41±0,73 ^a	0,89±0,01 ^a	0,41±0,03 ^b	1,10±0,10 ^a	0,98±0,08 ^a
Olluco	1,29±0,05 ^b	0,00	0,59±0,03 ^b	0,91±0,01 ^a	0,48±0,02 ^a	0,62±0,04 ^b	0,57±0,04 ^b
Mashua	2,15±0,11 ^a	1,19±0,28 ^a	1,85±0,16 ^a	0,90±0,02 ^a	0,46±0,01 ^{ab}	0,98±0,05 ^a	0,87±0,03 ^a

N: Newton;

Ns: Newton/segundo

¹Média ± Desvio Padrão

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

Os perfis de textura dos géis de amido de oca e mashua numa concentração de 6 % mostraram maior dureza, adesividade, gomosidade e mastigabilidade, em comparação com olluco que não apresentou fraturabilidade nesta mesma concentração.

Géis de amido de oca apresentaram elevada dureza e baixa coesividade; no entanto os géis de amido de olluco apresentaram baixa dureza e alta coesividade. Este comportamento foi similar ao daquele observado por Singh et al. (2006) em amidos de variedades de batata, correlacionando géis de amidos de elevada dureza com baixa coesividade e vice-versa.

Figura 20 - Gráfico da análise do perfil da textura (TPA) dos géis de amido de: (A) oca, (B) mashua e (C) olluco.

Assim como na formação e na estabilidade de géis de amido, as variações nas propriedades de textura deles dependem de diversos fatores, incluindo a concentração, as características reológicas da matriz de amilose, a rigidez dos grânulos de amido gelatinizado e o teor de fósforo, bem como as interações entre as fases dispersa e contínua do gel. Estes fatores são, por sua vez, dependentes do conteúdo de amilose e da estrutura da amilopectina (KAUR et al., 2009; SINGH; McCARTY; SINGH, 2006).

Quando avaliados nas mesmas condições, os valores são baixos, quando comparados com amido de maca (6%), com géis apresentando maior dureza (4,13 N), fraturabilidade (2,23 N) e gomosidade (0,09 N); no entanto com elasticidade (0,91 s) similar aos amidos de oca, olluco e mashua. (RONDÁN-SANABRIA; FINARDI-FILHO, 2009).

De acordo com a literatura, a firmeza do gel é principalmente causada pela retrogradação do gel de amido (MILES et al., 1985). Nos géis de amido de oca, olluco e mashua observou-se menor capacidade de retrogradação, quando comparada com outros amidos, como o de maca, que apresentou elevada dureza a qual indicaria maior capacidade de retrogradação para este amido (RONDÁN-SANABRIA; FINARDI-FILHO, 2009). Esta menor tendência à retrogradação também pode ser observada por meio das análises de RVA e da

determinação da estabilidade à refrigeração, quando os 3 amidos mostraram baixa retrogradação e não apresentaram sinérese.

Outro fator que influiria na textura dos géis de amido seria a capacidade de intumescimento. Amidos com maior capacidade de intumescimento são mais deformáveis, afetando a rigidez do gel de amido (ZHOU et al., 1998). Isto pode ser claramente observado nos amidos de oca e mashua que apresentaram maior poder de intumescimento em relação com o amido de maca.

Por outro lado, Singh, McCarthy e Singh (2006) relacionaram a elevada dureza, a fraturabilidade e a alta viscosidade em amidos de taewa com o elevado conteúdo de fósforo e baixo conteúdo de amilose. No presente estudo, as 3 amostras apresentaram conteúdo de amilose dentro de variações consideradas normais (20-30 %) (TESTER; KARKALAS; QI, 2004), sendo que o conteúdo de fósforo não parece ter influenciado significativamente na dureza do gel de amido de mashua.

Os géis de amido de olluco apresentaram menor adesividade, gomosidade e mastigabilidade em relação aos de oca e de mashua. No entanto, a ausência de fraturabilidade poderia estar relacionada com a influência de diversos fatores, como as condições de gelatinização e geleificação dos amidos, a taxa de cisalhamento, assim como a concentração da amostra para a formação do gel (HERNANDEZ-MEDINA et al., 2008; DEMIATE; OETTERER; WOSIACKI, 2001; ZHOU et al., 1998).

5.9 Microscopia eletrônica de varredura e tamanho dos grânulos de amido

As variações de tamanho e forma dos grânulos de amido são atribuídas à origem biológica da planta. A morfologia do grânulo de amido depende da bioquímica do cloroplasto ou amiloplasto, assim como da fisiologia da planta (SINGH et al., 2003). No entanto, existem diversos fatores que podem influenciar as propriedades do grânulo de amido e, por conseguinte, as suas propriedades físico-químicas, entre as quais se encontram os fatores ambientais, como temperatura, armazenamento e práticas culturais aplicadas (KAUR et al., 2009).

O tamanho do grânulo de amido pode variar de 1 a 110 μm , sendo considerados pequenos os grânulos de tamanho entre 1 e 20 μm e grandes os que variam entre 20 e 110 μm (SINGH et al., 2003). Nesse aspecto, a microscopia eletrônica de varredura mostrou uma variação notável na morfologia e tamanho dos grânulos de amido de oca, olluco e mashua.

Na **Tabela 9** encontra-se resumida a variação de tamanhos apresentados pelas 3 amostras. No amido de oca foi observada a presença de grânulos de até 54,30 μm de comprimento e 24,41 μm de diâmetro, sendo que a maior porcentagem (35,32 %) apresentou medidas de 24,67 μm de comprimento e 15,07 μm de diâmetro. A distribuição do tamanho dos grânulos de amido de olluco variou até 32,09 μm de comprimento e 23,18 μm de diâmetro, com 47,95 % dos grânulos na média de 14,54 x 11,09 μm . Os grânulos de amido de mashua apresentaram tamanhos de até 16,29 de comprimento e 13,09 μm de diâmetro, com 55,13 % deles mostrando 7,35 μm de comprimento e 6,74 μm de diâmetro.

Tabela 9 – Distribuição do tamanho dos grânulos de amido de oca, olluco e mashua.

Faixas de tamanho	Comprimento médio	Diâmetro médio	% frequência
Oca			
$\leq 10,0\mu\text{m}$	$7,90 \pm 1,16$	$6,99 \pm 0,64$	4,98
10,1 – 20,0 μm	$15,30 \pm 3,18$	$11,24 \pm 2,58$	18,41
20,1 – 30,0 μm	$24,67 \pm 2,82$	$15,07 \pm 3,21$	35,32
30,1 – 40,0 μm	$34,79 \pm 3,10$	$18,26 \pm 3,27$	21,39
40,1 – 50,0 μm	$44,46 \pm 2,70$	$19,61 \pm 3,03$	15,92
$\geq 50,1 \mu\text{m}$	$54,30 \pm 4,55$	$24,41 \pm 5,78$	3,98
Olluco			
$\leq 10,0 \mu\text{m}$	$6,45 \pm 1,63$	$5,68 \pm 1,40$	25,24
10,1 – 20,0 μm	$14,54 \pm 3,11$	$11,09 \pm 2,70$	47,95
20,1 – 30,0 μm	$23,87 \pm 2,62$	$18,76 \pm 3,23$	23,03
$\geq 30,1 \mu\text{m}$	$32,09 \pm 2,75$	$23,18 \pm 4,29$	3,79
Mashua			
$\leq 5,0\mu\text{m}$	$4,39 \pm 0,40$	$4,07 \pm 0,52$	10,58
5,1 – 10,0 μm	$7,35 \pm 1,47$	$6,74 \pm 1,45$	55,13
10,1 – 15,0 μm	$12,31 \pm 1,33$	$10,59 \pm 1,48$	29,49
$\geq 15,1 \mu\text{m}$	$16,29 \pm 1,21$	$13,09 \pm 2,05$	4,81
Média $\pm$ Desvio Padrão			

Os grânulos de amido de oca (**Figura 21**) apresentaram morfologia principalmente cilíndrica, elipsoide e oval. O amido de olluco (**Figura 22**) apresentou grãos assimétricos com formas irregulares, destacando principalmente os formatos elipsoide, oval, cônico, em forma de pêra e prismático. Os grânulos de amido isolado de mashua (**Figura 23**) apresentaram as formas esférica, oval e oval truncada.

As características encontradas no amido de oca foram similares às aquelas observadas por Cortella e Pochettino (1995), Santacruz et al. (2002) e Hernández-Lauzardo et al. (2004) que encontraram grânulos de amido de oca com tamanhos (variação de 22 – 55 μm) e formas similares. Os amidos presentes em tuberosas, como batata (GLARING; KOCH; BLENNOW, 2006), maca (RONDÁN-SANABRIA; FINARDI-FILHO, 2009) e biri (SANTACRUZ et al., 2002) também apresentaram similaridade no formato com os grãos de amido de oca. A morfologia observada nos grânulos de amido de olluco foi similar àquela apresentada por amidos de algumas variedades de inhame estudadas por Riley, Wheatley e Asemota (2006). Por outro lado, os grânulos de amido de mashua mostraram semelhança com os observados em amido de mandioca, que apresentou variação de medidas entre 8 e 22 μm , nos trabalhos de Peroni, Rocha e Franco (2006), Hernández-Medina et al. (2007) e Demiate, Oetterer e Wosiacki (2001).

Figura 21 – Morfologia dos grânulos de amido isolado de oca observados por MEV

Figura 22 - Morfologia dos grânulos de amido isolado de olluco observados por MEV.

Figura 23 - Morfologia dos grânulos de amido isolados de mashua observados por MEV

Como pode ser observado nas figuras, a superfície dos grânulos de amido de oca, olluco e mashua apresenta-se aparentemente lisa. Alguns grânulos mostraram depressões circulares na superfície como se fossem resultado da fricção com outros grânulos durante o processo de extração do amido, ou mesmo um tipo de corrosão causada pelo ataque enzimático. Também foi encontrado um tipo de terminação na parte distal dos grânulos no qual pode ser observada uma superfície rugosa ao redor de um aparente orifício ou possível hilum.

Os grânulos de amido presentes em oca, olluco e mashua apresentaram formas e tamanhos semelhantes àqueles encontrados por Cortella e Pochettino (1995), que também estudaram a morfologia dos grânulos de amido nestas 3 tuberosas andinas. Estes autores também encontraram grânulos com formas globulares e sub-globulares com diâmetro menor que 7 μm presentes nestas 3 espécies. Neste trabalho também foi observado este tipo de grânulos tanto em amido de mashua, que apresentou a maior porcentagem (10,58 %), como em amidos de oca e olluco.

O tamanho e o formato dos grânulos podem influenciar as propriedades físico-químicas do amido. Alguns autores mencionam a relação entre o tamanho do grânulo de amido e a digestibilidade (RILEY; WHEATLEY; ASEMOTA, 2006), a porcentagem de transmitância, o conteúdo de amilose, o poder de intumescimento, a solubilidade, a capacidade de absorção de água (KAUR et al., 2009; SINGH; SINGH, 2001) e a textura (KAUR; SINGH; SODHI, 2002). No entanto, outros fatores, como o conteúdo de fósforo, amilose, a estrutura da amilopectina e a própria estrutura interna do grânulo, poderiam ser considerados como os principais responsáveis pela maioria dessas propriedades.

A seguir, as **Figuras 24, 25 e 26** mostram a microscopia eletrônica de varredura das amostras liofilizadas nas quais pode ser observada a distribuição dos grânulos de amido em fragmentos de tecido vegetal de oca, olluco e mashua. Esta análise da estrutura permitiu constatar tamanhos e formatos semelhantes com os grânulos de amido isolados.

Nestas imagens do material fraturado liofilizado observa-se uma estrutura porosa, na qual os orifícios indicariam a localização dos cristais de água congelada, mostrando o elevado conteúdo de água presente nas amostras. Nas 3 amostras observou-se a presença de paredes ou células semelhantes com parênquimas de reserva, no interior dos quais foram encontradas lamínas ou restos de amiloplastos envolvendo os grânulos de amido, conforme descrito por Queiroz (2009).

Figura 24 – Microscopia eletrônica de varredura de amostras liofilizadas de oca.

Figura 25 –Microscopia eletrônica de varredura de amostras liofilizadas de olluco.

Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura de amostras liofilizadas de mashua.

Na amostra liofilizada de oca observou-se a presença de grânulos de amido com comprimentos menores indistintamente misturados com grânulos de comprimento maior sendo cobertos por restos de amiloplastos e ao redor de orifícios que indicariam a posição da água presente no tecido *in natura*. A microscopia eletrônica de varredura da amostra de olluco permitiu observar a presença de uma quantidade concentrada de grânulos de amido no interior da tuberosa, indicando maior conteúdo de amido, o que estaria de acordo com o maior rendimento do olluco após processo de extração. Como na oca, observa-se também a presença de grânulos de amido com comprimentos menores indistintamente misturados com grânulos de comprimento maior e separados por lâminas de material orgânico. Na amostra liofilizada da mashua observou-se a presença de menor quantidade de grânulos de amido presentes no interior da tuberosa, indicando menor conteúdo de amido em comparação com oca e olluco. O menor tamanho apresentado pelos grânulos de amido de mashua também pode estar relacionado com a sua menor capacidade de sedimentação, como já foi descrito anteriormente.

No amido de mashua, Cortella e Pochettino (1995) observaram grânulos de amido com tamanhos e formas semelhantes aos encontrados no presente trabalho, mas também encontraram grânulos compostos. No presente estudo, a análise das amostras liofilizadas descartou a presença de grânulos compostos, que possivelmente poderiam ter sido fraturados ou eliminados durante o processo de extração.

As micrografias das amostras liofilizadas mostram a presença de grânulos com diversos tamanhos e morfologia semelhante aos amidos extraídos, o que indicaria que o processo de extração garantiu a integridade dos grânulos, bem como removeu resíduos celulares. Também é importante destacar a facilidade e a simplicidade do processo de extração dos amidos que apresentaram grânulos íntegros e livres de outros compostos.

5.10 Microscopia de luz polarizada

Através da microscopia óptica e de luz polarizada dos amidos isolados de oca, olluco e mashua (**Figura 27**) foi possível observar a distribuição do tamanho, a morfologia e a birrefringência após a exposição à luz polarizada dos grânulos de amido, complementando, assim, a caracterização detalhada realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As fotomicrografias mostram uma variação nos tamanhos e nas formas dos amidos nestas três tuberosas, destacando as formas cilíndricas, elipsoidais e ovais para os grânulos de amido de oca; formas ovais, elipsoidais e em formato de pêra, para os grânulos de amido de olluco, e formas principalmente oval e oval truncada, para os grânulos de amido de mashua.

Quando expostos à luz polarizada, os três amidos apresentaram birrefringência, indicando algum grau de cristalinidade ou ordem granular dentro da matriz dos grânulos de amido (RILEY; WHEATLEY; ASEMOTA, 2006; SOARES, 2003).

Figura 27 – Microscopia óptica (esquerda) e de luz polarizada (direita) de grânulos de amido de oca (A), olluco (B) e mashua (C).

A microscopia de luz polarizada mostra o formato da cruz de malta nas três variedades de amido, indicando a natureza cristalina das amostras. Os grânulos de amido de oca apresentaram o formato da cruz de malta na parte horizontal. A cruz de polarização apresentou os braços escuros quebrados e com interseções em mais de um ponto. Grânulos de amido de olluco mostraram a cruz de polarização com os braços escuros sinuosos, não bem definidos e com interseção em um ponto. A mashua mostrou os grânulos de amido com a cruz de polarização apresentando braços bem definidos e com interseção em um ponto.

A birrefringência mostra o “hilum”, encontrado no centro da cruz, onde se origina a deposição de amido durante o desenvolvimento. Quando o “hilum” se encontra desigualmente distribuído indica que a deposição do amido evoluiu em uma taxa mais rápida ao longo de uma direção do que outras, o que é em parte afetada pela pressão/obstrução nessa direção. Em órgãos e tecidos subterrâneos, por causa da pressão, o amido apresenta-se mais condensado e, portanto, assimétrico e, às vezes, mostrando mais de uma “Cruz de Malta” (RILEY; WHEATLEY; ASEMOTA, 2006).

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos sobre a caracterização, pode-se concluir que:

1. A composição química das tuberosas mostrou maior teor de proteínas, lipídeos e açúcares totais presentes na mashua.
2. Os amidos extraídos das três tuberosas apresentaram teores de proteínas, lipídeos, açúcares totais e fibras menores do que 1%, indicando a alta pureza do método de extração empregado. Os teores de amilose foram similares para os três amidos com elevado conteúdo de fósforo, principalmente no amido de mashua.
3. Os grânulos de amido apresentaram comprimentos médios variando de 4,39 μm (mashua) a 54,30 μm (oca) para as três amostras.
4. Os amidos são de fácil cocção, elevado grau de intumescimento e solubilidade com alta viscosidade a quente, baixa estabilidade ao cozimento sob agitação ou ação mecânica e com baixa tendência à retrogradação.
5. Estes amidos apresentaram géis de alta claridade, porém com elevada sinérese quando submetidos a ciclos de congelamento.
6. Os amidos de oca, olluco e mashua apresentam propriedades de interesse tecnológico, com características que indicariam a sua aplicação em produtos que requeiram fácil cocção, alta viscosidade a quente, estabilidade sob temperaturas de refrigeração e prescindam de congelamento.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Legislação. Visa Legis. **Resolução RDC n.217, de 20 de julho de 2005**. Extensão do uso do aditivo dióxido de enxofre e seus sais de cálcio, sódio e potássio. Disponível em: [http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP\[9938-1-0\].PDF](http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP[9938-1-0].PDF). Acesso em: 18 abr. 2008.
- APLEVICZ, K.S. **Caracterização de produtos panificados à base de mandiocas nativas e modificadas**. Ponta Grossa, 2006. 131p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Tecnologia de Alimentos – Universidade Estadual de Ponta Grossa.
- ARAÚJO FARRO, P.C. **Biodegradáveis a partir de derivados do grão de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) da variedade “Real”**. Campinas, 2008. 320p. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas.
- ARBIZU, C.; TAPIA, M. Andean tubers In: BERMEJO, H.J.E.; LEÓN, J. **Neglected crops**: 1492 from a different perspective. Rome: FAO, 1994. p.149-163. (Plant Production and Protection Series, n.26). Disponível em: <http://www.hort.purdue.edu/newcrop/1492/tubers.html>. Acesso em: 19 set. 2007.
- ARÈAS, J.A.G.; LAJOLO, F.M. Starch transformation during banana ripening: I-the phosphorilase behavior in *Musa acuminata*. **Journal of Food Biochemistry**, v.5, p.19-37, 1981.
- ASAOKA, M.; BLANSHARD, J.M.V.; RICKARD, J.E. The effects of cultivar and growth season the gelatinisation properties of cassava (*Manihot esculenta*) starch. **Journal of Science of Food and Agriculture**., v.59, n.5, p.53-58, 1992.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY. **Official methods of analysis of AOAC International**. 16.ed. Arlington: AOAC, 1995.
- ATWELL, W.A.; HOOD, L.F.; LINEBACK, D.R. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena. **Cereal Foods World**, v.33, n.3, p.306-311, 1998.
- BABA, T.; ARAI, Y. Structural characterization of amylopectin and intermediate material in amilomaize starch granules. **Agricultural and Biological Chemistry**, v.48, p.1763-1775, 1984.

- BALL, S.G.; MORELL, M.K. From bacterial glycogen to starch: understanding the biogenesis of the plant starch granule. **Annual Review of Plant Biology**, v.54, p.207-233, 2003.
- BARRERA, V.H.; TAPIA, C.G.; MONTEROS, A.R.; VALVERDE, F. Caracterización de las raíces y los tubérculos andinos en la Ecoregión Andina de Ecuador. In: BARRERA, V.H.; TAPIA, C.G.; MONTEROS, A.R., eds. **Raíces y tubérculos Andinos: alternativas para la conservación y uso sostenible en el Ecuador**. Quito: Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias, 2004. cap.1, p.3-30. (Conservación y uso de la biodiversidad de raíces y tubérculos andinos: una década de investigación para el desarrollo (1993-2003), v.4).
- BELLO-PÉREZ, L.A.; AGAMA-ACEVEDO, E.; SANCHEZ-HERNANDEZ, L.; PAREDES-LOPEZ, O. Isolation and partial characterization of banana starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.47, p.854-857, 1999.
- BELLO-PEREZ, L.A.; CONTRERAS-RAMOS, S.M.; ROMERO-MANILLA, R.; SOLORZA-FEIRA, J.; JIMENEZ-APARICIO, A. Propiedades químicas y funcionales del almidón modificado de plátano *Musa paradisiaca* L. (Var. Macho). **Agrociencia**, v.36, p.169-180, 2002.
- BELLO-PÉREZ, L.A.; MONTEALVO, M.G.M.; ACEVEDO, E.A. Almidón: definición, estructura y propiedades. In: LAJOLO, F.M., MENEZES, E.W., orgs. **Carbohidratos em alimentos regionales iberoamericanos**. São Paulo: EDUSP, 2006. cap.1, p.15-46.
- BETANCUR-ANCONA, D.A.; CHEL-GRERRERO, L.A.; CAMELO-MATOS, R.I.; DÁVILA-ORTIZ, G. Physicochemical and functional characterization of Baby bean (*Phaseolus lunatus*) **Starch/Stärke**, v.53, p.219-226, 2001.
- BETANCUR-ANCONA, D.; GALLEGOS-TINTORÉ, S.; CHEL-GUERRERO, L. Wet-fractionation of *Phaseolus lunatus* seeds: partial characterization of starch and protein. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.84, p.1193-1201, 2004.
- BICUDO, S.C.W. **Caracterização de amidos nativos de diferentes fontes botânicas através de técnicas termoanalíticas e teor de amilose**. Ponta Grossa, 2008. 116p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Tecnologia de Alimentos – Universidade Estadual de Ponta Grossa.
- BJORCK, I.; GRANFELDT, Y.; LILJEBERG, H.; TOVAR, J.; ASP, N. Food properties affecting the digestion and absorption of carbohydrates. **American Journal of Clinical Nutrition**, v.59, n.3, suppl., p.699S-705S, 1994.

- BLENNOW, A.; ENGELSEN, S.B.; MUNCK, L.; MOLLER, B.L. Starch molecular structure and phosphorylation investigated by a combined chromatographic and chemometric approach. **Carbohydrate Polymers**, v.41 p.163–174, 2000a.
- BLENNOW, A.; BAY-SMIDT, A.M.; OLSEN, C.E.; MOLLER, B.L. The distribution of covalently bound phosphate in the starch granule in relation to starch crystallinity. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.27, p.211-218, 2000b.
- BLENNOW, A.; ENGELSEN, S.B.; NIELSEN, T.H.; BAUNSGAARD, L.; MIKKELSEN, R. Starch phosphorylation: a new front line in starch research. **Trends in Plant Science**, v.7, n.10, p.445-450, 2002.
- BLENNOW, A.; HANSEN, M.; SCHULZ, A.; JORGENSEN, K.; DONALD, A.M.; SANDERSON, J. The molecular deposition of transgenically modified starch in the starch granule as imaged by functional microscopy. **Journal of Structural Biology**, v.143, p.229-241, 2003.
- BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.23, n.2, p.85-112, 1998. [Mini Review].
- BUSCH, J.M.; SANGKETKIT, C.; SAVAGE, G.; MARTIN, R.J.; HALLOY, S.; DEO, B. Nutritional evaluation and sensory evaluation of ulluco (*Ullucos Tuberosus* Loz.) grown in New Zealand. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.80, p.2232-2240, 2000.
- BUTARELO, S.S.; BELEIA, A.; FONSECA, I.C.B.; ITO K.C. Hidratação de tecidos de raízes de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) e gelatinização do amido durante a cocção. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.24, n.3, p.311-315, 2004.
- CENTRO INTERNACIONAL DE LA PAPA. Publicaciones. **Los "cultivos perdidos" empiezan a encontrar mercados.** Disponível em: http://www.cipotato.org/publications/annual_reports/1998spa/06.asp. Acesso em: 11 dez. 2007.
- CHAKRABORTY, M.; MATKOVIC, K.; GRIER, D.G.; JARABEK, E.L.; BERZONSKY, W.A.; McMULLEN, M.S.; DOEHLERT, D.C. Physicochemical and functional properties of tetraploid and hexaploid waxy wheat starch. **Starch/Stärke**, v.56, n.8, p.339-347, 2004.

- CHEETHAM, N.W.H.; TAO, L. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: a X-ray powder diffraction study. **Carbohydrate Polymers**, v.36, n.4, p.277-284, 1998.
- COLONNA, P.; MERCIER, C. Macromolecular structure of wrinkled – and smooth – pea starch components. **Carbohydrate Research**, v.126, p.233-247, 1984.
- COOKE, D.; GUIDLEY, M.J. Loss of crystalline and molecular order during gelatinization: origin of the enthalpic transition. **Carbohydrate Research**, v.227, p.103-112, 1992.
- CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E.S.; CARVALHO, A.J.F.; CURVELO, A.A.S.; MATTOSO, L.H.C. Estudo comparativo de amido termoplástico derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, n.4, p.268-273, 2005.
- CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E.M.; AGNELLI, J.A.M.; MATTOSO, L.H.C. **Amido termoplástico**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007. 27p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária, n.30).
- CORTELLA, R.A.; POCHETTINO, L.M. Comparative morphology of starch of three Andean tubers. **Starch/Stärke**, v.47, n.12, p.455-461, 1995.
- COULTATE, T.P. Polysaccharides. In: _____. **Food: the chemistry of its components**. 5.ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009. cap.3, p.49-96. (RSC paperbacks).
- CRAIG, S.A.S.; MANINGAT, C.C.; SEIB, P.A.; HOSENEY, R.C. Starch paste clarity. **Cereal Chemistry**, v.66, n.3, p.173-182, 1989.
- DEMIATE, I.M.; OETTERER, M.; WOSIACKI, G. Characterization of chesnut (*Castanea sativa*, Mill) starch for industrial utilization. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.44, n.1, p.69-78, 2001.
- DENARDIN, C.C.; SILVA, L.P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v.39, n.3, p.945-954, 2009.
- DENYER, K.; JOHNSON, P.; ZEEMAN, S.; SMITH, A.M. The control of amylose synthesis. **Journal of Plant Physiology**, v.158, p.479-487, 2001.
- ELIASSON, A.C.; RYANG, H.K. Changes in rheological properties of hydroxipropyl potato starch paste during freeze–thaw treatments. **Journal of Texture Studies**, v.23, p.279–296, 1992.

- ESPÍN, S.; VILLACRÉS, E.; BRITO, B. Caracterización físico-química, nutricional y funcional de raíces y tubérculos andinos. In: BARRERA, V.H.; TAPIA, C.G.; MONTEROS, A.R. **Raíces y tubérculos andinos: alternativas para la conservación y uso sostenible en el Ecuador**. Quito: Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias, 2004. cap.4, p.91-116. (Conservación y uso de la biodiversidad de raíces y tubérculos Andinos: una década de investigación para el desarrollo (1993-2003)).
- FIROUZABADI, F.N. ***In planta* modification of potato starch granule biogenesis by different granule-bound fusion proteins**. Wageningen, 2007. 160p. Tese de Doutorado – Wageningen University, 2007.
- FISKE, C.H.; SUBBAROW, V. The colorimetric determination of phosphorus. **Journal of Biological Chemistry**, v.66, n.2, p.375-400, 1925.
- FLETCHER, R.J.; FLETCHER, J.D. *In vitro* virus elimination in three Andean root crops: oca (*Oxalis tuberosa*), ulluco (*Ullucus tuberosus*), and arracacha (*Arracacia xanthorrhiza*). **New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science**, v.29, p.23-27, 2001.
- FRANCO, C.M.L.; WONG, K.; YOO, S.; JANE, J. Structural and functional characteristics of selected soft wheat starches. **Cereal Chemistry**, v.79, n.2, p.243-248, 2002.
- FRENCH, D. Chemical and physical properties of starch. **Journal of Animal Science**, v.37, n.4, p.1048-1061, 1973.
- GALLANT, D.J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P.M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, v.32, p.177-191, 1997.
- GALLIARD, T.; BOWLER, P. Morphology and composition of starch. In: GALLIARD, D.T., ed. **Starch: properties and potential**. Chichester: Wiley, 1987. p.55-78. (Critical reports on Applied Chemistry, v.13).
- GARCIA, V.; COLONNA, P.; BOUCHET, B.; GALLANT, D.J. Structural changes of cassava starch granules after heating at intermediate water contents. **Starch/Stärke**, v.49, n.5, p.171-179, 1997.
- GARRIDO, L.H.P. **Obtenção e estudo das propriedades físico-químicas de amidos de mandioca (*Manihot esculenta*) oxidados e ácido-modificados**. Ponta Grossa, 2008. 108p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Tecnologia de Alimentos - Universidade Estadual de Ponta Grossa.

- GÉRARD, C.; BARRON, C.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V. Amylose determination in genetically modified starches. **Carbohydrate Polymers**, v.44, p.19-27, 2001.
- GLARING, M.A.; KOCH, C.B.; BLENNOW, A. Genotype-specific spatial distribution of starch molecules in the starch granule: a combined CLSM and SEM approach. **Biomacromolecules**, v.7, p.2310-2320, 2006.
- GRAU, A.; ORTEGA DUEÑAS, R.; NIETO CABRERA, C.; HERMANN, M. **Mashua** (*Tropaeolum tuberosum* Ruíz & Pav.). Rome: International Potato Center, International Plant Genetic Resources Institute, 2003. 65p. (Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops, 25). Disponível em: <http://www.underutilized-species.org/documents/PUBLICATIONS/mashua.pdf>. Acesso em: 18 jan. 2008.
- GROSS, R.; KOCH, F.; MALGA, I.; MIRANDA, A.F.; SCHOENEBERGER, H.; TRUGO, L.D. Chemical composition and protein quality of some local Andean food sources. **Food Chemistry**, v.34, p.25-34, 1989.
- HENRÍQUEZ, C.; ESCOBAR, B.; FIGUEROLA, F.; CHIFFELLE, I.; SPEISKY, H.; ESTÉVEZ, A.M. Characterization of Piñon seed (*Araucaria araucana* (Mol) K. Koch) and the isolated starch from the seed. **Food Chemistry**, v.107, p.592-601, 2008.
- HERMANSSON, A.M.; SVEGMARK, K. Developments in the understanding of starch functionality. **Trends in Food Science & Technology**, v.7, p.345-353, 1996.
- HERNÁNDEZ-LAUZARDO, A.N.; MÉNDEZ-MONTEALVO, M.G.; VELÁZQUEZ DEL VALLE, M.G.; SOLORZA-FERIA, J.; BELLO-PÉREZ, L.A. Isolation and partial characterization of Mexican *Oxalis tuberosa* Starch. **Starch/Stärke**, v.56, p.357-363, 2004.
- HERNÁNDEZ-MEDINA, M.; TORRUCO-UCO, J.G.; CHEL-GUERRERO, L.; BETANCUR-ANCONA, D. Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.28, n.3, p.718-726, 2008.
- HIGLEY, J.S.; LOVE, S.L.; PRICE, W.J.; NELSON, J.E.; HUBER, K.C. The Rapid Visco Analyzer (RVA) as a tool for differentiating potato cultivars on the basis of flour pasting properties. **American Journal of Potato Research**, v.80, p.195-206, 2003.

- HIZUKURI, S.; TAKEDA, Y.; YASUDA, M.; SUZUKI, A. Multi-branched nature of amylose and the action of debranching enzymes. **Carbohydrate Research**, v.94, n.2, p.205-213, 1981.
- HIZUKURI, S. Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectin and its significance. **Carbohydrate Research**, v.147, p.342-347, 1986.
- HIZUKURI, S. Relationship between the distribution of the chain length of amylopectin and the crystalline structure of starch granules. **Carbohydrate Research**, v.141, p.295-305, 1985.
- HOLM, J.; LUNDQUIST, I.; BJOERCK, I.; ELIASSON, A.C.; ASP, N.G. Degree of starch gelatinization, digestion rate of starch *in vitro*, and metabolic response in rats. **American Journal of Clinical Nutrition**, v.47, n.6, p.1010-1016, 1988.
- HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v.45, n.3, p.253-267, 2001.
- HURTADO, J. *et al.* Procesamiento de la arracacha (*Arracacha xanthorrhiza*): estudio de la factibilidad técnica y económica para la producción de almidón y harina y sus propiedades fisicoquímicas. Seminário Técnico sobre Raíces y Tubérculos Autóctonos, Ibagué - Colombia, 27-29 de mayo. 26p., 1997. *apud* MATSUGUMA, L.S. **Caracterização do amido de mandioquinha salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) nativo e modificado por oxidação**. Ponta Grossa, 2006. 112p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Tecnologia de Alimentos - Universidade Estadual de Ponta Grossa.
- JACOBSEN, S.E.; MUJICA, A.; ORTIZ, R. La importancia de los cultivos andinos. **FERMENTUM: Revista Venezolana de Sociología y Antropología**, v.13, n.36, p.14-24, 2003. Disponível em: <http://redalyc.uaemex.mx/pdf/705/70503603.pdf>. Acesso em: 20 set. 2007.
- JAMES, M.G.; DENYER, K.; MYERS, A.M. Starch synthesis in the cereal endosperm. **Current Opinion in Plant Biology**, v.6, p.215–222, 2003.
- JANE, J.; CHEN, Y.Y.; LEE, L.F.; McPHERSON, A.E.; WONG, K.S.; RADOSAVLJEVIC, M.; KASEMSUWAN, T. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. **Cereal Chemistry**, n.5, p.629-637, 1999.

- KARAM, L.B. (2003), **Propriedades funcionais de multimisturas de amidos de milho, mandioca e cará e sua relação com as características físicas e moleculares**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Brasil. *apud* MATSUGUMA, L.S.; LACERDA, L.G.; SCHNITZLER, E.; CARVALHO FILHO, M.A.S.; FRANCO, C.M.L.; DEMIATE, I.M. Characterization of native and oxidized starches of two varieties of peruvian carrot (*Arracacia xanthorrhiza*, B.) from two production areas of Paraná State, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.52, n.3, p.701-713, 2009.
- KARIM, A.A.; NORZIAH, M.H.; SEOW, C.C. Methods for the study of starch retrogradation. **Food Chemistry**, v.71, p.9-36, 2000.
- KARLSSON, M.A.; ELIASSON, A.C. Gelatinization and retrogradation of potato (*Solanum tuberosum*) starch in situ as assessed by differential scanning calorimetry (DSC). **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v.36, p.735-741, 2003.
- KAUR, A.; SINGH, N.; EZEKIEL, R.; SODHI, N.S. Properties of starches separated from potatoes stored under different conditions. **Food Chemistry**, v.114, p.1396-1404, 2009.
- KAUR, L.K.; SINGH, N.; SODHI, N.S. Some properties of potatoes and their starches II. Morphological, thermal and rheological properties of starches. **Food Chemistry**, v.79, n.2, p.183-192, 2002.
- KIM, Y.S.; WIESENBORN, D.P.; ORR, P.H.; GRANT, L.A. Screening potato starch for novel properties using differential scanning calorimetry. **Journal of Food Science**, v.60, n.5, p.1060-1065, 1995.
- KNUTSON, C.A.; GROVE, M.J. Rapid method for estimation of amylase in maize starches. **Cereal Chemistry**, v.71, n.5, p.469-471, 1994.
- KOSSMANN, J.; LLOYD, J. Understanding and influencing starch biochemistry. **Critical Reviews in Plant Sciences**, v.19, n.3, p.171-226, 2000.
- LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. **Carboidratos em alimentos regionales iberoamericanos**. São Paulo: UDUSP, 2006. 648p.
- LEACH, H.W.; McCOWEN, L.D.; SCHOCH, T.J. Structure of starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, v.36, n.6, p.534-544, 1959.

- LEONEL, M.; SARMIENTO, S.B.S.; CEREDA, M.P.; CÂMARA, F.L.A. Extração e caracterização de amido de Jacatupé (*Pachyrhizus ahipa*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.23, n.3, p.362-365, 2003.
- LI, J.Y.; YEH, A.I. Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. **Journal of Food Engineering**, v.50, p.141-148, 2001.
- LIM, S.-T.; KASEMSUWAN, T.; JANE, J.-L. Analytical techniques and instrumentation: characterization of phosphorus in starch by ³¹P-Nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Cereal Chemistry**, v.71, n.5, p.488-493, 1994.
- LINDEBOOM, N.; CHANG, P.R.; TYLER, R.T. Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: a review. **Starch/Stärke**, v.56, p.89-99, 2004.
- MANO, J.F.; KONIAROVA, D.; REIS, R.L. Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.14, p.127-135, 2003.
- MASSAUX, C.; SINDIC, M.; LENARTZ, J.; SINNAEVE, G.; BODSON, B.; FALISSE, A.; DARDENNE, P.; DEROANNE. Variations in physicochemical and functional properties of starches extracted from European soft wheat (*triticum aestivum* L.): the importance to preserve the varietal identity. **Carbohydrate Polymers**, v.71 p.32-41, 2008.
- MATSUGUMA, L.S. **Caracterização do amido de mandioca salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) nativo e modificado por oxidação**. Ponta Grossa, 2006. 112p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Tecnologia de Alimentos - Universidade Estadual de Ponta Grossa.
- MATSUGUMA, L.S.; LACERDA, L.G.; SCHNITZLER, E.; CARVALHO FILHO, M.A.S.; FRANCO, C.M.L.; DEMIATE, I.M. Characterization of native and oxidized starches of two varieties of peruvian carrot (*Arracacia xanthorrhiza*, B.) from two production areas of Paraná State, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.52, n.3, p.701-713, 2009.
- MILES, M.J.; MORRIS, V.J.; ORFORD, P.D.; RING, S.G. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. **Carbohydrate Research**, v.135, p.271-281, 1985.
- MITHEN, R.F.; DEKKER, M.; VEKERK, R.; RABOT, S.; JOHNSON, I. The nutritional significance, biosynthesis and bioavailability of glucosinolates in human foods. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.80, p.967-984, 2000.

- MORGAN, K.R.; FURNEAUX, R.H.; LARSEN, N.G. Solid-state NMR studies on the structure of starch granules. **Carbohydrate Research**, v.276, p.387-399, 1995.
- MORRISON, W.R. Lipids in cereal starches: a review. **Journal of Cereal Science**, v.8, p.1-15, 1988.
- MORRISON, W.R. Starch lipids and how they relate to starch granule structure and functionality. **Cereal Foods World**, v.40, n.6, p.437-446, 1995.
- MORRISON, W.R.; LAIGNELET, B. An improved colorimetric procedure for determining apparent and total amylose in cereal and other starches. **Journal of Cereal Science**, v.1, n.1, p.9-20, 1983.
- MUA, J.P.; JACKSON, D.S. Retrogradation and textural attributes of corn starch amylase and amylopectin fractions. **Journal of Cereal Science**, v.27, p.157-166, 1998.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NCR). Lost Crop of the Incas. Little-known Plants of the Andes with Promise for Worldwide Cultivation. National Academy Press. Washington, D.C., USA. 1989. p.47-55. *apud* BARRERA, V.H.; TAPIA, C.G.; MONTEROS, A.R., eds. **Raíces y tubérculos Andinos**: alternativas para la conservación y uso sostenible en el Ecuador. Quito: Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias, 2004. cap.1, p.3-30. (Conservación y uso de la biodiversidad de raíces y tubérculos andinos: una década de investigación para el desarrollo (1993-2003), v.4).
- NIITTYLÄ, T.; MESSERLI, G.; TREVISAN, M.; CHEN, J.; SMITH, A.M.; ZEEMAN, S.C. A previously unknown maltose transporter essential for starch degradation in leaves. **Science**, v.303, p.87-89, 2004.
- NODA, T.; KOBAYASHI, T.; SUDA, I. Effect of soil temperature on starch properties of sweet potatoes. **Carbohydrate Polymers**, v.44, p.239-246, 2001.
- NODA, T.; TAKAHATA, Y.; SATO, T.; IKOMA, H.; MOCHIDA, H. Physicochemical properties of starches from purple and orange fleshed sweet potato roots at two levels of fertilizer. **Starch/Stärke**, v.48, p.395-399, 1996.
- OATES, C.G. Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis. **Trends in Food Science & Technology**, v.8, p.375-382, 1997.

- OLIVEIRA, T.M. **Desenvolvimento e avaliação de filme biodegradável de polietileno incorporado de amido de grão de bico (*Cicer arietinum* L.)**. Viçosa, 2007. 122p. Dissertação de Mestrado – Programa de Ciência e Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal de Viçosa.
- PARKER, R.; RING, S.G. Aspects of the physical chemistry of starch. **Journal of Cereal Science**, v.34, n.1, p.1-17, 2001. [Mini Review].
- PASTOR, S.S. Manejo de la Biotecnología Apropriada para Pequeños Productores: Estudio de Caso – Perú. REDBIO Perú - REDBIO / FAO Lima – Novembro 2004. Disponível em: http://www.redbio.org/e_casos/Adjunto_Peru.pdf. Acesso em: 11 dez. 2007.
- PATÍÑO, F. **Estudio del rendimiento potencial de la papa (*Solanum tuberosum*), papalisa (*Ullucus tuberosa*), oca (*Oxalis tuberosa*) e isaño (*Tropaeolum tuberosum*), empleando el modelo lintul, en Candelaria Prov. Chapare del Dpto. de Cochabamba**. Cochabamba: Facultad de Ciencias Agrícolas, Pecuarias, Forestales y Veterinarias “Dr. Martín Cárdenas”, Universidad Mayor de San Simon, 1998. 14p. [Perfil de proyecto de Tesis].
- PEREIRA, L.H.G. **Obtenção e estudo das propriedades físico-químicas de amidos de mandioca (*Manihot esculenta*) oxidados e ácidos-modificados**. Ponta Grossa, 2008. 108p. Dissertação Mestrado – Faculdade de Ciência e Tecnologia de Alimentos – Universidade Estadual de Ponta Grossa.
- PERERA, C.; HOOVER, R. Influence of hydroxypropylation on retrogradation properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches. **Food Chemistry**, v.64, p.361-375, 1999.
- PERONI, F.H.G. **Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas**. São José do Rio Preto, 2003. 118p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Ciência e Tecnologia de Alimentos – Universidade Estadual Paulista.
- PERONI, F.H.G. **Estrutura do grânulo de amido de banana e sua relação com as enzimas que atuam no metabolismo amido-sacarose**. São Paulo, 2007. 152p. Tese de Doutorado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo.
- PERONI, F.H.G.; ROCHA, T.S.; FRANCO, C.M.L. Some structural and physicochemical characteristics of tuber and root starches. **Food Science and Technology International**, v.12, p.505-513, 2006.
- PERU. Instituto Nacional de Estadística e Informática. Sistema Estadístico Nacional. **Perú: compendio estadístico**. Lima: INEI, 2008. 1124p. Disponível em: <http://www1.inei.gob.pe/biblioineipub/bancopub/Est/Lib0808/Libro.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2010.

- PIRES, T.C.R. **Identificação e caracterização de enzimas amilolíticas de mandioquinha salsa (*Arracacia xanthorrhiza* Bancroft)**. São Paulo, 2002. 74p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo.
- PIRES, T.C.R. **Alterações pós-colheita em raízes de mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza* Bancroft.)**: atividade enzimática, identificação de contaminante e caracterização parcial do amido. São Paulo, 2005. 158p. Tese de Doutorado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo.
- PIRES, T.C.R.; FINARDI-FILHO, F. Extraction and assay of pectic enzymes from Peruvian Carrot (*Arracacia xanthorrhiza* Bancroft). **Food Chemistry**, v.89, p.85-92, 2005.
- PROSKY, L.; ASP, N.C.; SCHWEIZER, T.F.; J.W., FUERDA, I. Determination on insoluble and soluble dietary fiber in foods and products: collaborative study. **Journal - Association of Official Analytical Chemists**, v.75, n.2, p.360-367, 1992.
- QIAN, J.; RAYAS-DUARTE, P.; GRANT, L. Partial characterization of buckwheat (*Fagopyrum esculentum*) starch. **Cereal Chemistry**, v.75, n.3, p.365-373, 1998.
- QUEIROZ, J.E.G. **Botânica geral e comparada I**. S.l.: Faculdade de Tecnologia e Ciências – Ensino a Distância. 74p. (Licenciatura em Biologia). Disponível em: <http://www.ead.ftc.br/portal/upload/bio/3p/03-Botanica.pdf>. Acesso em: 3 dez. 2009.
- RAMALLO, R.; WATHELET, P.P.; BOULENGE, E.L.; TORRES, E.; MARLIER, M.; LEDENT, J.F.; GUIDI, A.; LARONDELLE, Y. Glucosinolates in Isaño (*Tropaeolum Tuberosum*) tubers: qualitative and quantitative content and changes after maturity. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.84, n.7, p.701-706, 2004.
- REPO, R.; KAMEKO, J. Procesamiento. In: LOPEZ, G.; HERMANN, M. **El cultivo del ulluco en la sierra central del Perú**. Lima: International Potato Center, 2004. cap.9, p.119-134. (Conservación y uso de la biodiversidad de raíces y tubérculos andinos: Una década de investigación para el desarrollo (1993-2003), n.3).
- RILEY, C.K.; WHEATLEY, A.O.; ASEMOTA, H.N. Full length research paper. isolation and characterization of starches from eight *Dioscorea alata* cultivars grown in Jamaica. **African Journal of Biotechnology**, v.5, n.17, p.1528-1536, 2006.
- RING, S.G.; GEE, J.M.; WHITTAM, M.; ORFORD, P.; JOHNSON, I.T. Resistant starch: its chemical form in foodstuffs and effect on digestibility *in vitro*. **Food Chemistry**, v.28, p.97-109, 1988.

- ROBIN, J.P.; MERCIER, C.; CHARBONNIERE, R.; GUILBOT, A. Lignified starches gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. **Cereal Chemistry**, v.51, p.389-405, 1974.
- ROCHA, S.T.; DEMIATE, M.I.; FRANCO, L.C.M. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.28, n.3, p.620-628, 2008.
- RONDAN-SANABRIA, G.G. **Caracterização parcial de carboidratos, morfologia do grão de amido e composição centesimal de raízes de maca (*Lepidium Meyenii* Walpers)**. São Paulo, 2005. 90p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Universidade de São Paulo.
- RONDÁN-SANABRIA, G.G.; FINARDI-FILHO, F. Physicochemical and functional properties of maca root starch (*Lepidium meyenii* Walpers). **Food Chemistry**, v.114, n.2, p.492-498, 2009.
- ROSENTHAL, A.L. Relación entre medidas instrumentales y sensoriales de la textura de alimentos. In: _____. **Textura de los alimentos: medida y percepción**. Zaragoza: Acribia, 2001. cap.1, p.1-17.
- ROSS, A.B.; SAVAGE, G.P.; MARTIN, R.J.; VANHANEN, L. Oxalates in Oca (New Zealand Yam) (*Oxalis Tuberosa* Mol.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.47, n.12, p.5019-5022, 1999.
- SALGADO, S.M.; GUERRA, N.B.; ANDRADE, S.A.C.; LIVERA, A.V.S. Caracterização físico-química do grânulo do feijão-caupi. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25, n.3, p.525-530, 2005.
- SANDHU, K.S.; SINGH, N. Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. **Food Chemistry**, v.101, p.1499-1507, 2007.
- SANGKETKIT, C.; SAVAGE, G.P.; MARTIN, R.J.; MASON, S.; VANHANEN, L. Oxalates in Oca: a negative future? In: PACIFIC PARTNERS IN NUTRITION: SOUTH WEST PACIFIC NUTRITION AND DIETETIC CONFERENCE, 2., Auckland, 1999. **Programme & Proceedings**. Auckland: Nutrition Society of New Zealand, 1999. p.44-50 (Proceedings of the conference of New Zealand Dietetic Association, n.24).
- SANTACRUZ, S. **Characterization of starches isolated from *Arracacha xanthorrhiza*, *Canna edulis* and *Oxalis tuberosa* and extracted from potato leaf**. Uppsala, 2004. 55p. Tese de Doutorado - Department of Food Science - Swedish University of Agricultural Sciences.

- SANTACRUZ, S.; KOCH, K.; SVENSSON, E.; RUALES, J.; ELIASSON, A.C. Three underutilised sources of starch from the Andean region in Ecuador Part I. Physico-chemical characterisation. **Carbohydrate Polymers**, v.49, p.63-70, 2002.
- SANTACRUZ, S.; RUALES, J.; ELIASSON, A.C. Three under-utilised sources of starch from the Andean region in Ecuador. Part II. Rheological characterisation. **Carbohydrate Polymers**, v.51, p.85-92, 2003.
- SANTACRUZ, S.; KOCH, K.; ANDERSSON, R.; AMAN, P. Characterization of potato leaf starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, p.1985-1989, 2004.
- SHARIFA, Y.N.; KARIM, A.A.; FAZILAH, A.; ZAIDUL, I.S.M. Enzymatic hydrolysis of granular native and mildly heat-treated tapioca and sweet potato starches at sub-gelatinization temperature. **Food Hydrocolloids**, v.23, p.434-440, 2009.
- SHIN, S.; BYUN, J.; PARK, K.H.; MOON, T.W. Effect of partial acid hydrolysis and heat – moisture treatment on formation of resistant tuber starch. **Cereal Chemistry**, v.81, n.2, p.194-198, 2004.
- SILVA, F.I.; CABELLO, C. Caracterização das estruturas moleculares de amido de mandioca utilizando metodologia de permeação em gel. **Energia na Agricultura**, v.21, p.50-68, 2006.
- SILVA, G.O.; TAKIZAWA, F.F.; PEDROSO, R.A.; FRANCO, C.M.L.; LEONEL, M.; SARMENTO, S.B.S.; DEMIATE, I.M. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.26, n.1, p.188-197, 2006.
- SINGH, G.D.; BAWA, A.S.; SINGH, S.; SAXENA, D.C. Physicochemical, pasting, thermal and morphological characteristics of Indian water chestnut (*Trapa natans*) starch. **Starch/Stärke**, v.61, p.35-42, 2009.
- SINGH, J.; SINGH, N. Studies on the morphological, thermal and rheological properties of starch separated from some Indian potato cultivars. **Food Chemistry**, v.75, p.67-77, 2001.
- SINGH, N.; KAUR, L.; SANDHU, K.S.; KAUR, J.; NISHINARI, K. Relationships between physicochemical, morphological, thermal, rheological properties of rice starches. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.532-542, 2006.

- SINGH, J.; MCCARTHY, O.J.; SINGH, H. Physico-chemical and morphological characteristics of New Zealand Taewa (*Maori potato*) starches. **Carbohydrate Polymers**, v.64, p.569-581, 2006.
- SING, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N.S.; GILL, B.S. Review: morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v.81, p.219-231, 2003.
- SMITH, A.M.; DENYER, K.; MARTIN, C. The synthesis of the starch granule. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, v.48, p.67-87, 1997.
- SLATTERY, C.J.; KAVAKLI, H.; OKITA, T.W. Engineering starch for increased quantity and quality. **Trends in Plant Science**, v.5, n.7, p.291-298, 2000.
- SODHI, N.S.; SINGH, N. Morphological, thermal and rheological properties of starches separated from rice cultivars grown in India. **Food Chemistry**, v.80, p.99-108, 2003.
- SONG, Y.; JANE, J. Characterization of barley starches of waxy, normal and high amylose varieties. **Carbohydrate Polymers**, v.41 p.365-377, 2000.
- SPERLING, C.R.; KING, S.R. Andean tuber crops: worldwide potential. In: JANICK, J.; SIMON, J.E., eds. **Advances in new crops**: 1st. National Symposium entitled "New crops: research, development, economics": Papers. Portland: Timber Press, 1990. p.428-435.
- SURCO, L.F.A. **Caracterización de almidones aislados de tubérculos andinos: mashua (*Tropaeolum tuberosum*), oca (*Oxalis tuberosa*), olluco (*Ullucus tuberosus*) para su aplicación tecnológica**. Lima, 2004. 36p. Dissertação de Mestrado – Facultad de Farmácia y Bioquímica – Universidad Nacional de San Marcos. Disponível em: http://www.google.com/url?sa=D&q=http://www.cybertesis.edu.pe/sisbib/2004/surco_lf/pdf/surco_lf-TH.back.1.pdf&usg=AFQjCNHAMgpHGYVEEQGxYu4nWWidoVaxuw Acesso em: 24 maio 2009.
- SWINKELS, J.J.M. Composition and properties of commercial native starches. **Starch/Stärke**, v.37, p.1-5, 1985.
- TESTER, R.F.; KARKALAS, J.; QI, X. Review. Starch-composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v.39, p.151-165, 2004.
- TESTER, R.F.; KARKALAS, J. Swelling and gelatinization of oat starches. **Cereal Chemistry**, v.73, p.271-224, 1996.

- TESTER, R.F.; MORRISON, W.R. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose and lipids. **Cereal Chemistry**, v.67, n.6, p.551-557, 1990.
- TETCHI, F.A.; ROLLAND-SABATÉ, A.; AMANI, G.N.; COLONNA, P. Molecular and physicochemical characterization of starches from yam, cocoyam, cassava, sweet potato and ginger produced in the Ivory Coast. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.87, p.1906-1916, 2007.
- TORRE-GUTIERREZ, L.; CHEL-GUERRERO, A.; BETANCUR-ANCONA, D. Functional properties of square banana (*Musa balbisiana*) starch. **Food Chemistry**, v.106, p.1138-1144, 2008.
- TORRUCO-UCO, J.; BETANCUR-ANCONA, D. Physicochemical and functional properties of makal (*Xanthosoma yucatanensis*) starch. **Food Chemistry**, v.101, p.1319-1326, 2007.
- VAN DER BURGT, Y.E.M.; BERGSMA, J.; BLEEKER, I.P.; MIJLAND, P.J.H.C.; KAMERLING, J.P.; Vliegenthart, J.F.G. Structural studies on methylated starch granules. **Starch/Stärke**, v.52, n.2/3, p.40-43, 2000.
- VAN HUNG, P.; MAEDA, T.; MORITA, N. Waxy and high-amylose wheat starches and flours: characteristics, functionality and application. **Trends in Foods Science & Technology**, v.17, p.448-456, 2006.
- VIEIRA Jr., A. **Alfa e beta-amilase no metabolismo do amido durante o amadurecimento da banana**: clonagem, expressão e caracterização molecular. São Paulo, 2006. 91p. Tese de Doutorado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo.
- VIKSO-NIELSEN, A.; BLENNOW, A.; JORGENSEN, K.; KRISTENSEN, K.H.; JENSEN, A.; MOLLER, B.L. Structural, physicochemical, and pasting properties of starches from potato plants with repressed r1-gene[†]. **Biomacromolecules**, v.2, p.836-843, 2001.
- VILES, F.J.; SILVERMAN, L. Determination of starch and cellulose with Anthrone. **Analytical Chemistry**, v.21, n.8, p.950-953, 1949.
- VIMOS N., C.; NIETO C., C.; RIVERA M., M. **El melloco**: características, técnicas de cultivo y potencial en Ecuador. In: CENTRO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIONES PARA EL DESARROLLO. 1998. Disponível em: http://archive.idrc.ca/library/document/096951/index_s.html#top Acesso em: 10 dez. 2007.

- WAIGH, T.A.; DONALD, A.M.; HEIDELBACH, F.; RIEKEL, C.; GIDLEY, M.J. Analysis of the native structure of starch granules with small angle X-Ray microfocus scattering. **Biopolymers**, v.40, p.91-105, 1999.
- WANG, T.L.; BOGRACHEVA, T.Y.; HEDLEY, C.L. Starch: as simple as A, B, C? **Journal of Experimental Botany**, v.49, n.320, p.481-502, 1998.
- WANG, S.; YU, J.; ZHU, Q.; YU, J.; JIN, F. Granular structure and allomorph position in C-type Chinese yam starch granule revealed by SEM, 13C CP/MAS NMR and XRD. **Food Hydrocolloids**, v.23, p.426-433, 2009.
- WANG, L.Z.; WHITE, P.J. Structure and physicochemical properties of starches from oats with different lipid content. **Cereal Chemistry**, v.71, n.5, p.443-450, 1994a.
- WANG, L.Z.; WHITE, P.J. Structure and properties of amylose, amilopectin and intermediate materials of oat starches. **Cereal Chemistry**, v.71, p.263-460, 1994b.
- YAMIN, F.F.; LEE, M.; POLLAK, L.M.; WHITE, P.J. Thermal properties of starch in corn variants isolated after chemical mutagenesis of inbred line B73. **Cereal Chemistry**, v.76, n.2, p.175-181, 1999.
- YENQUE DEDIOS, J.; SANTOS DE LA CRUZ, E.; SALAS BACALLA, J.; FELICIANO MUÑOZ, O.; LAVADO SOTO, A. Caracterización y determinación de ecotipos de oca (*Oxalis Tuberosa*), para el procesamiento de harinas en la Quebrada de Ancash, distrito y provincia de Yungay, Región Ancash. Industrial Data: Revista de Investigación, v.10, n.1, p.7-10, 2007.
- ZEEMAN, S.C.; SMITH, S.M.; SMITH, A.M. Tansley review: the breakdown of starch in leaves. **New Phytologist**, v.163, p.247-261, 2004.
- ZENG, M.; MORRIS, C.F.; BATEY, I.L.; WRIGLEY, C.W. Sources of variation for starch gelatinization, pasting and gelation properties in wheat. **Cereal Chemistry**, v.74, n.1, p.63-71, 1997.
- ZHONGMIN, D.; YANPING, Y.; ZHENLIN, W. Starch granule size distribution from seven wheat cultivars under different water regimes. **Cereal Chemistry**, v.86 n.1, p.82-87, 2009.
- ZHOU, M.; ROBARDS, K.; GLENNIE-HOLMES, M.; HELLIWELL, S. Structure and pasting properties of oat starch. **Cereal Chemistry**, v.75, n.3, p.273-281, 1998.

ZOBEL, H.F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. **Starch/Stärke**, v.40, n.2, p.44-50, 1988.

ZOBEL, H.F.; YOUNG, S.N.; ROCCA, L.A. Starch gelatinization: an X-ray diffraction study. **Cereal Chemistry**, v.65, n.6, p.443-446, 1988.