



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

DÉBORA MEIRE VERAS BRAGA

MELHORIA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE AMIDO DE RESÍDUOS DA
AGROINDUSTRIALIZAÇÃO DA MANGA (*TOMMY ATKINS*)

FORTALEZA

2015

DÉBORA MEIRE VERAS BRAGA

**MELHORIA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE AMIDO DE RESÍDUOS DA
AGROINDUSTRIALIZAÇÃO DA MANGA (*TOMMY ATKINS*)**

Monografia apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial pela Universidade Federal do Ceará.

Orientadora Pedagógica: Profa. Dra. Maria Mozarina Beserra Almeida
Orientador Profissional: Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- B793m Braga, Débora Meire Veras.
 Melhoria do processo de extração de amido de resíduos da agroindustrialização da manga (*Tommy Atkins*) / Débora Meire Veras Braga. – 2015.
 80 f. : il., color.
- Monografia (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Curso de Química, Fortaleza, 2015.
 Orientação: Profa. Dra. Maria Mozarina Beserra Almeida.
 Coorientação: Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho.
1. Manga. 2. Agroindústria. 3. Amido. 4. Resíduos agrícolas. 5. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.). I. Título.


DÉBORA MEIRE VERAS BRAGA

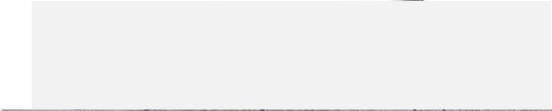
**MELHORIA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE AMIDO DE RESÍDUOS DA
AGROINDUSTRIALIZAÇÃO DA MANGA (*TOMMY ATKINS*)**

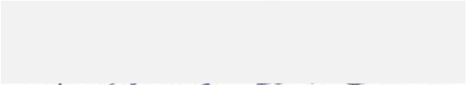
Monografia apresentada como requisito
parcial para a obtenção do título de Bacharel
em Química com Habilitação Industrial pela
Universidade Federal do Ceará.

Aprovada em: 23/06/2015.

BANCA EXAMINADORA


Profa. Dra. Maria Mozarina Beserra Almeida (Orientadora Pedagógica)
Universidade Federal do Ceará (UFC)


Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho (Orientador Profissional)
Embrapa Agroindústria Tropical


Msc. Ana Ribeiro Cassales
Embrapa Agroindústria Tropical

Dedicatória,

A Deus, por me dar mais que o merecido; aos meus pais, Lucicleide e Josemauro, por tantas orientações a mim prestadas, tanta paciência e tanto amor dedicados a minha criação e a minha formação; e à minha irmãzinha, Diana Meire, meu grande orgulho.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, por ter me favorecido com pais maravilhosos, com uma vida maravilhosa. É Ele quem me dá força, amor, amparo... é Ele quem me enche com uma harmonia e com uma paz sem comparação. Agradeço por ter me dado suporte em todos os momentos da minha vida e por tantos ensinamentos. Agradeço, imensamente, por tudo!

Aos meus pais, os melhores pais do mundo! Agradeço por todos os cuidados, todo amor, toda paciência, toda compreensão... pelas conversas, pelos ensinamentos... por tudo, muito obrigada, meus pais!

À Diana Meire, minha irmã, pelos conselhos e conversas, por todo amor que me transmite. Meu grande orgulho! A minha família, por tantos momentos e tanto companheirismo.

Ao Wangles Pequeno Braga (*in memoriam*), por ter sido o melhor secretário que eu já conheci! Uma pessoa de grande coração que dava o sangue pelos alunos desta Universidade.

Ao Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho e à profa. Dra. Maria Mozarina Beserra Almeida pela excelente orientação.

Agradeço, também, ao Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho e à Embrapa Agroindústria Tropical por terem me acolhido em seu ambiente de trabalho, permitindo que eu desenvolvesse a minha monografia. Foi um prazer enorme trabalhar com todos.

À Ana Ribeiro Cassales por ter aceitado participar da banca examinadora, pelo tempo prestado em me auxiliar, pelas valiosas colaborações e sugestões.

A todos os professores, com um agradecimento especial ao Francisco Belmino Romero, ao Jair Mafezoli e ao Lamartine David, não somente por terem me transmitido conhecimento; mas, principalmente, pela motivação e pelo positivismo que sempre me passaram.

Ao professor Antoninho Valentini por ter confiado a mim a bolsa de iniciação científica – CNPq. Muito obrigada por suas valiosas orientações, por sua amizade e por todo o respeito e o carinho com o qual me tratou. Agradeço, imensamente, também a Regina Cláudia, grande amiga na qual confiou em mim para tantos trabalhos. Agradeço imensamente, Rê, por ter me incentivado a ir mais longe, por todo o afeto com que você me

tratou e por todas as orientações. De todo o meu coração, muitíssimo obrigada. Nunca me esquecerei de vocês.

Aos colegas do Langmuir (*Laboratório de Adsorção e Catálise*), em especial: Tiago Braga, Davi Coelho e Nuryana Alves. Tiago, muito obrigada pelas orientações no congresso; em especial, agradeço muito por ter me transmitido a dica sobre os remédios, lembra-se? Funcionou! Minhas crises de garganta diminuíram graças a sua dica. Obrigada. Também agradeço ao Erandir por ter me auxiliado no Langmuir.

A todos os colegas e funcionários da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - *Embrapa Agroindústria Tropical* – foi uma delícia conviver com todos vocês! Em especial, agradeço à Maria, à Edna, ao Helder, ao Avelino, à Nágila, ao Celso, à Vitória e à Francisca por todos os momentos compartilhados. Agradeço aos porteiros e aos recepcionistas da Embrapa pela simpatia contagiante e todo o carisma com que sempre têm me recebido. Agradeço à Celli pelas análises realizadas de MEV e à professora Arlete pelas análises de microscopia com luz polarizada.

A um grande amigo, Ricardo Jorge Vieira de Carvalho Júnior. Por ter acreditado em mim e por ter me incentivado. Por todas as conversas nas quais me transmitiu força e paz. Seu incentivo foi muito importante em minha jornada.

Agradeço à Roberta Noélia pela ajuda no inglês e à Maria Noélia pelo carinho de me incentivar durante este período, pelas sugestões e pela ajuda no inglês.

Aos meus amigos, Alana Mota e Laerton Pimentel. Obrigada por todos os momentos.

Aos colegas dos cursos de inglês, de espanhol e de português, em especial: Carmen, Cecília, Heloísa, Chinthia, Aline, Natan, Hélio, Meire, Jacques, Josy e Kamille.

Agradeço ao Dr. Assis e ao Jesus, grandes pessoas que me dão um enorme apoio.

À Cida, minha “amiga da voz”.

Aos colegas da UFC, em especial: Vinícius, Ana, João Paulo, Maria, Mayara, Marcelo, Katarina, Suely e André.

À banca examinadora, pelas valiosas correções sugeridas.

Agradeço a todos que contribuíram de forma geral, direta ou indiretamente, para as minhas formações pessoal e profissional. Muito obrigada.

“Consagre ao Senhor tudo o que você faz, e os
seus planos serão bem-sucedidos. [...] O
coração do homem propõe o seu caminho, mas
o Senhor lhe dirige os passos”
(Provérbios 16:3,9).

“Os pequenos atos que se executam são
melhores que todos aqueles grandes que se
planejam.” - *George Catlett Marshall*

RESUMO

A manga de variedade *Tommy Atkins*, atualmente, é a mais produzida e a que possui maior participação na comercialização mundial de mangas. A utilização dela nas indústrias evita os desperdícios em épocas de safra. Entretanto, os resíduos desses processos são descartados, muitas vezes de forma inadequada, sem qualquer tratamento prévio. Faz-se necessário agregar valor comercial aos subprodutos da agroindustrialização da manga a fim de obter-se melhorias econômicas (valores ao agronegócio) e ambientais (reduzir lixo orgânico). Os amidos vêm sendo utilizados há muito tempo na preparação de alimentos. Hoje, conhecem-se muitas outras funcionalidades para eles. O presente trabalho teve por objetivo realizar melhorias nos processos de extração de amido da amêndoa do caroço de manga. Foram obtidas dez amostras de amidos de manga através da utilização de seis metodologias de extração tais como: a concentração do antioxidante, o tempo de contato do oxidante com a amêndoa, os aditivos que retardam ou que inibem as reações de escurecimento, o uso de aparelho ultrassônico, os reagentes que solubilizam proteínas e o uso de liofilizador. Os rendimentos de extração para os procedimentos analisados resultaram entre 12,15 a 43,60% (em matéria seca). O teor de umidade para as amostras de amido variaram entre 7,22 e 11,62%, o que está de acordo com a Legislação Brasileira. A análise de cinzas dos amidos resultou em uma faixa entre 0,09 a 0,48%. A atividade de água teve por resultado entre 0,39 a 0,58. As concentrações de proteína encontradas nos amidos variaram entre 0,024 a 0,960% (m/m). A análise de cor foi realizada com o intuito de visualizar qual método de extração proporcionou uma luminosidade (L^*) mais próxima do amido comercial. A análise termogravimétrica (TG) mostrou perdas de massa a temperaturas semelhantes ao do amido comercial. A difração de raios X (DRX) detectou amidos do tipo A, com exceção do amido extraído com o uso de liofilizador, o qual não apresentou picos bem definidos de amidos. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) expôs amidos com diâmetros médios entre 7,9 e 13,2 μm . O método que utilizou um tempo maior de contato da amêndoa com o antioxidante proporcionou um amido com baixos teores de umidade, de cinzas, de proteínas; baixa atividade de água, alta luminosidade e diâmetro médio de grânulos grande; o que confere ser ideal para ser utilizado na manufatura de filmes plásticos biodegradáveis.

Palavras-chave: Amêndoa. Manga. Amido.

ABSTRACT

The mango of the variety *Tommy Atkins* is, currently, the most widely produced and the one with greater participation in the worldwide marketing of mangoes. The use of it in industries avoids waste in harvest times. However, residues of these processes are discarded, often inappropriately without any prior treatment. It is necessary to add commercial value to by-products of agro-industrialization of the sleeve in order to obtain economic improvements (values agribusiness) and environmental (reduce organic waste). Starches have been used for a long time in food preparation. Today, it is known many other features for starch. This study aimed to make improvements in starch extraction processes almond mango seed. It was obtained ten samples sleeve starches by using six extraction methods such as the concentration of the antioxidant, the contact time of the oxidant with almond, the additives that retard or inhibit browning reactions, the use of ultrasonic device, the reagents that solubilize protein and the use of lyophilizer. Extraction yields for the procedures analyzed resulted from 12.15 to 43.60% (dry matter). The moisture content for the starch samples ranged between 7.22 and 11.62%, which it is in accordance with Brazilian legislation. The starches of the ashes analysis resulted in a range between 0.09 to 0.48%. The water activity resulted in between 0.39 to 0.58. Protein concentrations found in the starches ranged from 0.024 to 0.960% (w/w). The color analysis was performed in order to see what extraction method provided a lightness (L^*) nearest the commercial starch. The thermal gravimetric analysis (TG) showed a mass loss at temperatures similar to the commercial starch. The X-ray diffraction (XRD) detected starches type A, with the exception of starch extracted using lyophilizer which it did not show well-defined peaks starches. The Scanning Electron Microscopy (SEM) exposed starches with average diameters between 7.9 and 13.2 μm . The method used a long almond contact with the antioxidant provided a starch with low moisture, ash, protein; low water activity, high lightness and large average diameter of granules; which it confers to be ideal for use in the manufacture of biodegradable plastics films.

Keywords: Almond. Manga. Starch.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Imagem da manga de variedade <i>Tommy Atkins</i>	16
Figura 2 – Distribuição percentual da produção mundial de manga por país	17
Figura 3 – Os seis maiores exportadores mundiais de manga para o ano de 2005 (mil US\$, FOB)	18
Figura 4 – Exportações de manga do Brasil a outros países - principais destinos para o ano de 2005 (mil US\$, FOB)	19
Figura 5 – Elementos da semente da manga: (a) amêndoa e (b) tegumento	20
Figura 6 – (a) Estrutura da amilopectina; (b) regiões amorfas e cristalinas da amilopectina no grânulo de amido	21
Figura 7 – Esquema da estrutura do <i>blocklet</i> no grânulo de amido	22
Figura 8 – Estrutura do amido	23
Figura 9 – (a) Estrutura química da amilose, (b) conformação helicoidal da amilose	24
Figura 10 – Estrutura química da amilopectina	25
Figura 11 – Estrutura molecular da amilopectina em forma de cachos	26
Figura 12 – Amostragem da Cruz de Malta em grânulos de amido observados através de luz polarizada	26
Figura 13 – Complexação da amilose com o lugol	27
Figura 14 – Processo de extração dos amidos 0,2%/16h (a), ácido cítrico (b) e EDTA (c)	34
Figura 15 – Processo de extração dos amidos (a) 0,2%/16h, (b) 0,4% e (c) 0,5%	35
Figura 16 – Processo de extração dos amidos (a) 0,2%/16h e (b) liofilizada	36
Figura 17 – Processo de extração dos amidos (a) 0,2%/16h e (b) ultrassom	37
Figura 18 – Ilustração do processo de extração dos amidos (a) 0,2%/16h, (b) NaHSO ₃ e (c) NaHSO ₃ + NaOH	38
Figura 19 – Processo de extração dos amidos (a) 0,2%/16h e (b) 0,2%/48h	39
Figura 20 – Esquema ilustrativo das etapas do método de Bradford para quantificação de	

proteína	42
Figura 21 – Imagens da adição de lugol ao amido para os métodos (a) NaHSO_3 , (b) $\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH}$, (c) 0,2%/16h e (d) 0,2%/48h – à esquerda, somente amido; à direita, amido-lugol	47
Figura 22 – Imagens da adição de lugol ao amido para os métodos (a) 0,5%; (b) 0,4% e (c) ultrassom – à esquerda, somente amido; à direita, amido-lugol	48
Figura 23 – Imagens da adição de lugol ao amido para os métodos (a) liofilizada, (b) ácido cítrico, (c) EDTA e (d) para o amido comercial – à esquerda, somente amido; à direita, amido-lugol	48
Figura 24 – Microscopia de luz polarizada dos amidos 0,2% 16h (a), 0,2%/48h (b), liofilizada (c), NaHSO_3 (d), $\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH}$ (e), ultrassom (f), ácido cítrico (g), EDTA (h), 0,4% (i) e 0,5% (j) (Barra igual a 50 μm)	50
Figura 25 – Curva padrão de albumina bovina elaborada para a quantificação de proteínas das amostras em estudo pelo método de Bradford	55
Figura 26 – Absorbâncias das amostras em leitura a 595 nm	56
Figura 27 – Comparação da cor do reagente de Bradford com o amido NaHSO_3 e com a amêndoa liofilizada	57
Figura 28 – Tubos de ensaio contendo as amostras analisadas no espectrômetro	58
Figura 29 – Representação da cor sólida no espaço L^* , a^* e b^*	59
Figura 30 – Difração de raios X para os amidos de codinomes 0,5%, Ácido Cítrico, EDTA e Liofilizada	61
Figura 31 – Difração de raios X para os amidos de codinomes 0,4%; 0,2%/16h; 0,2%/48h e ultrassom	62
Figura 32 – Análises termogravimétricas dos amidos extraídos e do amido comercial	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Volumes exportados de manga no Vale do São Francisco e no Brasil para o ano de 2007	19
Tabela 2 –	Micrografias, tamanhos de diâmetro (μm) e forma dos grânulos para amidos de arroz, de milho, de batata e de mandioca	22
Tabela 3 –	Codínomes para todos os amidos extraídos a partir de amêndoas de manga ..	40
Tabela 4 –	Volumes de água, de albumina bovina, de reagente de Bradford e de NaOH adicionados aos tubos enumerados de 1 a 6 para a realização da Curva Padrão	41
Tabela 5 –	Rendimento de extração, em porcentagem, de todos os amidos extraídos	46
Tabela 6 –	Valores de umidade, em porcentagem, dos amidos extraídos e do amido comercial	51
Tabela 7 –	Valore limites de Atividade de Água (Aa) para o início da proliferação de determinados tipos de microrganismos	52
Tabela 8 –	Valores de Atividade de Água (Aa) dos amidos extraídos e do amido comercial	53
Tabela 9 –	Teor de cinzas para os amidos extraídos, amido comercial e amêndoa <i>in natura</i>	54
Tabela 10 –	Média da absorbância com o desvio padrão para cada análise dos tubos contendo uma concentração de albumina bovina conhecida para a determinação da curva padrão	56
Tabela 11 –	Teores de proteínas nas amostras de amido e na amêndoa de manga	57
Tabela 12 –	Parâmetros de luminosidade (L^*) para os amidos	60
Tabela 13 –	Variação e média de diâmetro dos grânulos dos amidos extraídos e do amido comercial	63
Tabela 14 –	Micrografias observadas em MEV (ampliação de 1000x e 2000x) dos grânulos de amido extraídos através dos métodos utilizando NaHSO_3 , $\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH}$, 0,2%/16h e 0,2%/48h	64
Tabela 15 –	Micrografias observadas em MEV (ampliação de 1000x e 2000x) dos grânulos de amido extraídos de codínomes Ácido cítrico, EDTA e liofilizada; e do amido comercial	65
Tabela 16 –	Micrografias observadas em MEV (ampliação de 1000x e 2000x) dos	

grânulos de amido extraídos através dos métodos utilizando 0,4%; 0,5% e ultrassom	66
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

µm	Micrograma
µL	Microlitro
Aa	Atividade de água
DRX	Difração de raios X
Ea	Energia de ativação
EDTA	Do inglês: <i>Ethylenediamine tetraacetic acid</i> . Em português: ácido etilenodiamino tetra-acético
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EUA	Estados Unidos da América
FOB	Do inglês: <i>Free on Board</i> . Em português: Livre a Bordo, o que significa que o comprador assume todos os riscos e os custos
ha	Hectare
g	Grama
KHz	Quilo-hertz
LRX	Laboratório de Raios X
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
mg	Miligrama
N	Normal
PA-ACS	Para análise com especificação conforme ACS (<i>American Chemical Society</i>)
PM	Peso Molecular
rpm	Rotação por minuto
TG	Termogravimetria
UFC	Universidade Federal do Ceará
Umd	Umidade
V	Volume

LISTA DE SÍMBOLOS

\$	Dólar
%	Porcentagem
θ	Teta
α	Alfa
±	Mais ou menos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo geral	15
2.2	Objetivos específicos	15
3	REVISÃO DE LITERATURA	16
3.1	Manga	16
3.1.1	<i>Produções mundial e brasileira</i>	17
3.1.2	<i>Resíduos da agroindustrialização da manga</i>	19
3.2	Amido	20
3.2.1	<i>Amilose e amilopectina</i>	24
3.2.2	<i>Complexos do amido</i>	26
3.2.3	<i>Propriedades de amido</i>	28
3.2.3.1	<i>Solubilidade e poder de intumescimento do amido</i>	28
3.2.3.2	<i>Gelatinização e retrogradação</i>	29
3.2.4	<i>Utilidades do amido</i>	30
3.3	Reação de Maillard	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1	Materiais	32
4.2	Métodos	32
4.2.1	<i>Extração do amido</i>	32
4.2.1.1	<i>Metodologia 1: distinção de aditivos utilizados</i>	33
4.2.1.2	<i>Metodologia 2: distinção na concentração do antioxidante</i>	34
4.2.1.3	<i>Metodologia 3: utilização de liofilizador</i>	35
4.2.1.4	<i>Metodologia 4: aplicação de processador ultrassônico</i>	36
4.2.1.5	<i>Metodologia 5: emprego de diferentes agentes solubilizadores de proteínas</i>	37
4.2.1.6	<i>Metodologia 6: efeito do tempo de contato da amêndoa com o antioxidante</i>	39
4.2.2	<i>Técnicas de caracterização do amido</i>	40
4.2.2.1	<i>Análise qualitativa de amido com lugol</i>	40
4.2.2.2	<i>Microscopia com luz polarizada</i>	40
4.2.2.3	<i>Teor de umidade e Atividade de Água (Aa)</i>	40
4.2.2.4	<i>Teor de cinzas</i>	41

4.2.2.5	<i>Teor de proteínas</i>	41
4.2.2.6	<i>Análise de cor</i>	42
4.2.2.7	<i>Difração de raios X (DRX) e cristalinidade do amido</i>	43
4.2.2.8	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	43
4.2.2.9	<i>Análise termogravimétrica (TG)</i>	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Extração do amido	44
5.1.1	<i>Metodologia 1: distinção de aditivos utilizados</i>	44
5.1.2	<i>Metodologia 2: distinção na concentração do antioxidante</i>	44
5.1.3	<i>Metodologia 3: utilização de liofilizador</i>	44
5.1.4	<i>Metodologia 4: aplicação de processador ultrassônico</i>	45
5.1.5	<i>Metodologia 5: emprego de diferentes agentes solubilizadores de proteínas</i>	45
5.1.6	<i>Metodologia 6: efeito do tempo de contato da amêndoa com o antioxidante</i>	45
5.1.7	<i>Rendimento das frações amiláceas extraídas</i>	46
5.2	Técnicas de caracterização do amido	46
5.2.1	<i>Análise qualitativa de amido com lugol</i>	46
5.2.2	<i>Microscopia com luz polarizada</i>	49
5.2.3	<i>Teor de umidade e Atividade de água (A_w)</i>	51
5.2.4	<i>Teor de cinzas</i>	53
5.2.5	<i>Teor de proteína</i>	54
5.2.6	<i>Análise de cor</i>	58
5.2.7	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	60
5.2.8	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	62
5.2.9	<i>Análise termogravimétrica (TG)</i>	67
6	CONCLUSÃO	69
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
8	APÊNDICE – ANÁLISE DE COR	76

1 INTRODUÇÃO

A manga (*Mangifera indica L.*) é uma fruta muito apreciada por inúmeras pessoas por apresentar gosto e cheiro agradáveis. Ela tem demonstrado possuir um grande potencial econômico podendo ser utilizada na formulação de polpas, de néctares, de sucos, de geleias e de compotas. No entanto, a industrialização dela provoca uma grande quantidade de resíduos equivalente a, aproximadamente, 35 a 60% do peso bruto da matéria prima (VIEIRA, 2007). Segundo o mesmo autor, Vieira (2007), a deposição de resíduos deveria ser realizada em locais distantes da unidade de processamento (por razões sanitárias), o que provocaria um custo adicional à indústria. Ao não destinar, adequadamente, os resíduos a locais próprios, problemas ambientais são acarretados. Para evitar tais adversidades, fazem-se necessárias pesquisas a fim de elaborar subprodutos provenientes de resíduos da agroindustrialização da manga.

O amido tem sido bastante estudado e discutido na literatura. Há milhares de anos, 4000 a.C., os egípcios e, posteriormente, os romanos utilizaram o amido como agente viscoso. Os gregos o utilizavam em preparos médicos. Outros usos foram descobertos para o amido – como sendo base da fórmula de engomagem de tecidos e, também, para fins cosméticos (KAUR, *et al.*, 2006). Ele fornece de 70 a 80% das calorias de consumo humano no mundo e é a reserva alimentar predominante das plantas (FENNEMA, O. W.; PARKIN, K. L.; DAMODARAN, S., 2010), além de ser uma matéria-prima atóxica e renovável. O amido também está sendo bastante utilizado no campo de embalagens por ser um material biodegradável, de baixo custo, renovável, não tóxico, disponível em elevadas quantidades e que pode ser extraído com elevada pureza (CEREDA *et al.*, 2002).

O fato de o amido se encontrar na natureza em formato de grânulos insolúveis em água fria, faz com que ele possua inúmeras possibilidades nas quais possam ser empregados (FENNEMA, O. W.; PARKIN, K. L.; DAMODARAN, S., 2010).

As amêndoas dos caroços de manga possuem um percentual considerável de amido. No entanto, há poucas informações válidas sobre as características e as propriedades deste, principalmente quando se refere à variedade *Tommy Atkins*. A maioria das pesquisas se refere aos caroços de manga de variedades indianas e africanas (MENDES, 2011). Como a predominância de cultivo de manga, para consumo interno e para exportação, no Brasil, é a de variedade *Tommy Atkins*, são necessárias pesquisas que caracterizem melhor esta variante

com o intuito de obter o aproveitamento da ampla quantidade de resíduos procedentes da agroindustrialização dela.

A obtenção de amido a partir de resíduos da manga é uma alternativa para reduzir os prejuízos causados ao meio ambiente com o descarte inadequado dos caroços da fruta.

O presente estudo teve por objetivo produzir melhorias no procedimento de extração de amido de amêndoas de manga da variedade *Tommy Atkins* tendo por intuito obter um maior rendimento e melhor purificação do material amiláceo extraído. Foram utilizadas seis metodologias de obtenção de amido (variáveis), atingindo dez amostras de amidos extraídos. Foram feitas medidas de umidade, de cinzas e de proteínas para os amidos e para as amêndoas. Os materiais amiláceos obtidos foram caracterizados também por análises de cor, de atividade de água, de termogravimetria (TG), de difração de raios X (DRX) [com exceção de duas amostras] e de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Algumas amostras extraídas foram comparadas às caracterizações realizadas para o amido de milho comercial.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Obter melhorias nas metodologias de extração de amido através do uso de resíduos da agroindustrialização da manga de variedade *Tommy Atkins*.

2.1 Objetivos específicos

- Obter amido das amêndoas dos caroços de manga;
- Comparar dez amostras de amido extraídas por intermédio de seis metodologias diferentes de obtenção;
- Verificar a presença de amido nos materiais amiláceos obtidos através de adição de lugol e microscopia com luz polarizada;
- Caracterizar os amidos obtidos quanto aos teores de umidade, de atividade de água, de cinzas e de proteínas;
- Analisar a cor dos materiais amiláceos extraídos;
- Realizar caracterizações térmica, cristalográfica e morfológica segundo técnicas de termogravimetria (TG), de difração de raios X (DRX) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Manga

A manga (Figura 1), fruto da mangueira, possui o nome científico de *Mangifera indica* L. e pertence à família Anacardiaceae. Inobstante ser encontrada nos mais distintos recantos do planeta, a cultura do cultivo da manga é originada da Ásia Meridional e do Arquipélago Indiano (SIMÃO, 1998).

Figura 1 – Imagem da manga de variedade *Tommy Atkins*.



Fonte: <http://www.farmersfruit.com.br/site/manga.html>. Acesso em 14/06/2015.

Há suposições de que a manga tenha ingressado no Brasil em dois momentos distintos da história: primeiramente, pelos portugueses no período de colonização; posteriormente, através de procedentes da Flórida, Estados Unidos da América (EUA), a qual apresenta origem indiana (EMBRAPA, 2010).

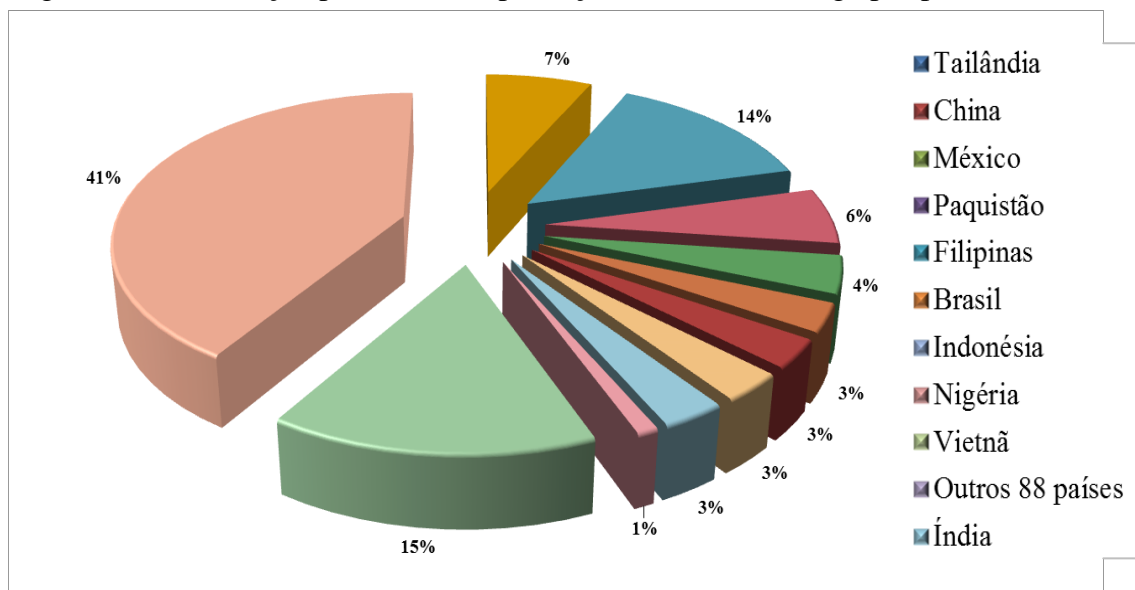
A manga de variedade *Tommy Atkins* é, atualmente, a mais cultivada nas propriedades localizadas no Vale do São Francisco e ocupa, aproximadamente, 95% da área total dos pomares destinados à cultura. A *Tommy Atkins* é procedente da Flórida, EUA. Ela apresenta elevada produção com regularidade e considerável resistência física aos impactos mecânicos sofridos durante o procedimento de exportação, uma característica necessária para ser aceita no mercado externo; além disso, possui baixa deterioração após colheita tornando-se menos perecível que outras variedades de manga cultivadas para a exportação (EMBRAPA, 2010).

A manga *Tommy Atkins* possui um fruto de, aproximadamente, quinhentas gramas com coloração variando entre alaranjada, amarelada púrpura ou avermelhada, possui polpa consistente, firme e succulenta e médio teor de fibras (valor inferior se comparada com outras variedades) (COSTA; SANTOS, 2004).

3.1.1 Produções mundial e brasileira

Através da Figura 2, pode ser visualizado o percentual da produção mundial de manga de acordo com os principais países produtores.

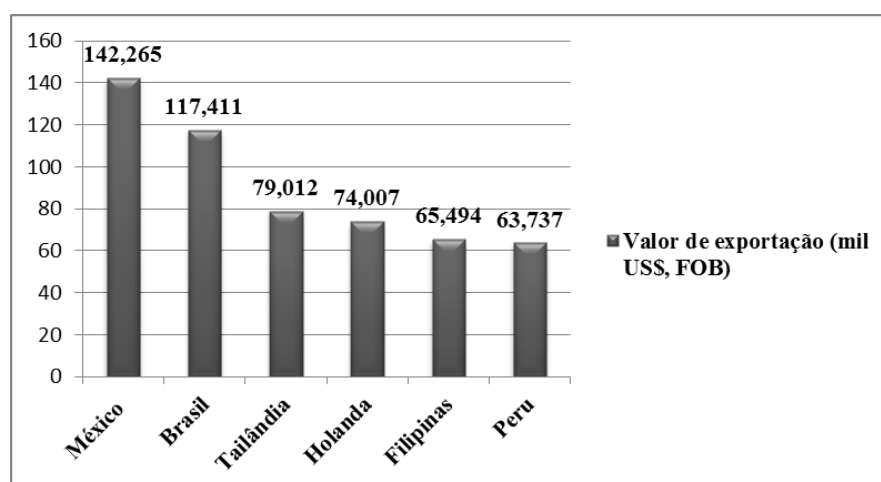
Figura 2 – Distribuição percentual da produção mundial de manga por país.



Fonte: FAO (2011, *apud* MENDES, 2011), modificado.

Pode-se considerar o Brasil, atualmente, um dos maiores produtores de manga do mundo. A produção brasileira de manga, em 2004, chegou a 845 mil toneladas (PINTO, 2008). Em 2003, o Brasil ocupou a posição de líder (MAPA, 2007). Conforme Figura 3, podem ser visualizados os seis maiores exportadores mundiais de manga para o ano de 2005.

Figura 3 – Os seis maiores exportadores mundiais de manga para o ano de 2005 (mil US\$, FOB).



Fonte: Radar Comercial – MDIC *apud* MAPA, 2007; com modificações.

Através da Figura 3, observa-se que o México foi o maior exportador mundial de manga do mundo, seguido pelo Brasil.

A região do Vale do Rio São Francisco foi a maior responsável pelas exportações no Brasil. A variedade de manga que melhor atende às exigências do mercado internacional é a *Tommy Atkins*. Esta atrai o consumidor por possuir uma coloração avermelhada e uma casca grossa (o que a torna mais resistente ao armazenamento e ao transporte). A *Tommy Atkins* ocupa, aproximadamente, 80% da plantação brasileira de manga; a segunda variedade de maior ocupação é a *Haden*, com 10%, aproximadamente, das culturas de manga no País (MAPA, 2007).

O Vale do São Francisco é a principal região produtora de manga do país, com cerca de 30.000 mil ha plantados. Apesar da importância econômica que a manga representa nos mercados nacional e internacional, essa cultura ainda não atingiu um nível de exportação que reflita o seu verdadeiro potencial. É uma cultura que ainda necessita de ajuste no seu sistema de produção, com o objetivo de melhorar a qualidade do produto e a sua competitividade nos mercados internacionais. Tendo em vista as condições climáticas peculiares associadas ao uso de irrigação, a região possui possibilidades excepcionais de produção de manga em todos os meses do ano, podendo, assim, suprir os principais mercados importadores em períodos de entressafra dos concorrentes. Além disso, com a crescente organização de produtores, em associações e cooperativas, as possibilidades dessa região em termos de aumento da participação no mercado externo são amplas, principalmente, depois da PI Manga na região (INMETRO, 2002; EMBRAPA MEIO AMBIENTE, 1999 *apud* MAPA, 2009).

O Vale São Francisco é, hoje, o maior produtor e exportador de manga do Brasil, sendo responsável por 93% das exportações brasileiras (Tabela 1). A produção de manga

ocorre em todos os meses do ano, mas os melhores meses para produção e para exportação estão entre julho e novembro, pois é o período em que finaliza a produção mexicana, maior exportador mundial (MAPA, 2009).

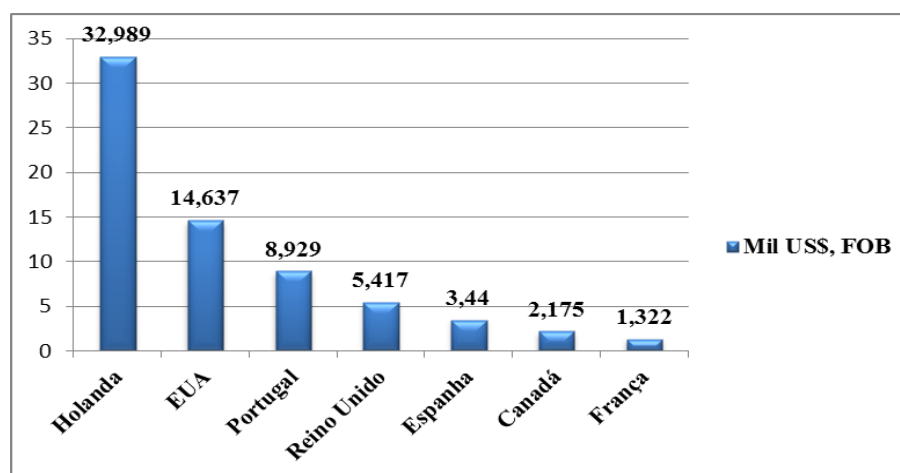
Tabela 1 – Volumes exportados de manga no Vale do São Francisco e no Brasil para o ano de 2007.

	Vale do São Francisco	Brasil
Em toneladas	107,082	116,047
Em UU\$1.000,00	83.281	89.643

Fonte: MAPA, 2009.

O México, até o ano de 2007, continuou sendo o maior exportador de mangas para os Estados Unidos da América (EUA). O Brasil atende menos que 10% do mercado norte-americano. Os principais importadores de mangas do Brasil são os Países Baixos – totais de compras de US\$ 33 milhões no ano de 2005 (Figura 4) (MAPA, 2007).

Figura 4 – Exportações de manga do Brasil a outros países - principais destinos para o ano de 2005 (mil US\$, FOB).



Fonte: Radar Comercial – MDIC *apud* MAPA, 2007; com modificações.

3.1.2 Resíduos da agroindustrialização da manga

A manga tem demonstrado possuir um grande potencial econômico podendo ser utilizada na formulação de polpas, de néctares, de sucos, de geleias e de compotas. No entanto, a industrialização provoca uma grande quantidade de resíduos equivalente a,

aproximadamente, 35 a 60% do peso bruto da matéria prima (VIEIRA, 2007). Segundo o mesmo autor, Vieira (2007), a deposição de resíduos deveria ser realizada em locais distantes da unidade de processamento (por razões sanitárias), o que provocaria um custo adicional à indústria. Ao não destinar, adequadamente, os resíduos a locais próprios, problemas ambientais são acarretados. Para evitar tais adversidades, fazem-se necessárias pesquisas a fim de elaborar subprodutos provenientes de resíduos da agroindustrialização da manga.

A manga (*Mangifera indica* L.) possui um caroço duro que constitui de um endocarpo pétreo rodeando e a semente. O fruto é composto por pericarpo e por semente (Figura 5).

Figura 5 – Elementos da semente da manga: (a) amêndoa e (b) tegumento.



Fonte: acervo próprio.

3.2 Amido

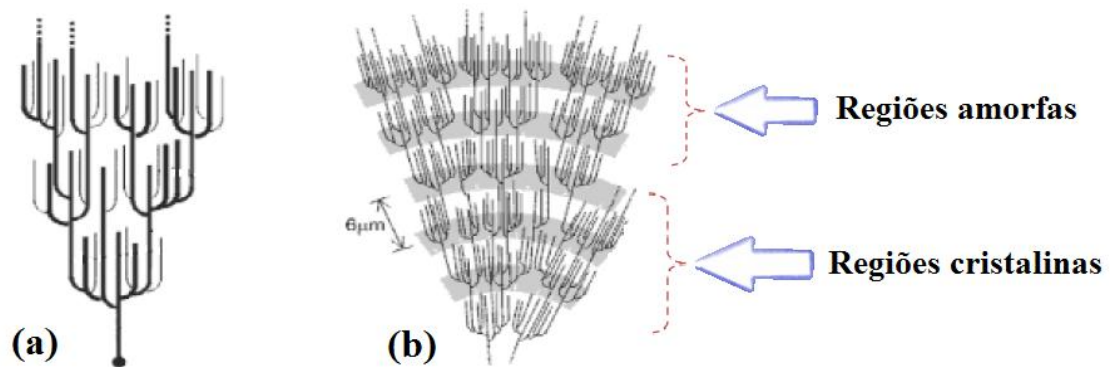
O amido é um carboidrato composto pela mistura de dois polímeros: um polissacarídeo linear, conhecido por amilose, e um polissacarídeo ramificado, conhecido por amilopectina.

Ele possui destaque no ramo dos carboidratos em consequência das características físico-químicas e dos aspectos nutricionais dele. Ele fornece de 70 a 80% das calorias de consumo humano no mundo e é a reserva alimentar predominante das plantas. Os amidos comerciais são obtidos a partir de sementes de cereais como o milho comum, milho ceroso, milho de alto teor de amilose, trigo, arroz, tubérculos e raízes – ênfase em batata e em mandioca (FENNEMA, O. W.; PARKIN, K. L.; DAMODARAN, S., 2010).

O amido também fica em evidência entre os carboidratos por ocorrer na natureza em formato de grânulos. Os grânulos de amido são insolúveis em água, mas podem ser dispersos, formando uma suspensão de baixa viscosidade (FENNEMA, O. W.; PARKIN, K. L.; DAMODARAN, S., 2010). Ele é encontrado como um material semicristalino, isto é,

possuem partes amorfas e cristalinas (Borch *et al.*, 1972). A amilose é responsável pela seção amorfa do amido; enquanto a amilopectina, pela seção cristalina (Van Soest e Vliegenthart, 1997). Pode ser visualizada, nas Figuras 6(a) e 6(b), a estrutura da amilopectina e das regiões amorfas e cristalinas dela, respectivamente.

Figura 6 – (a) Estrutura da amilopectina; (b) regiões amorfas e cristalinas da amilopectina no grânulo de amido.

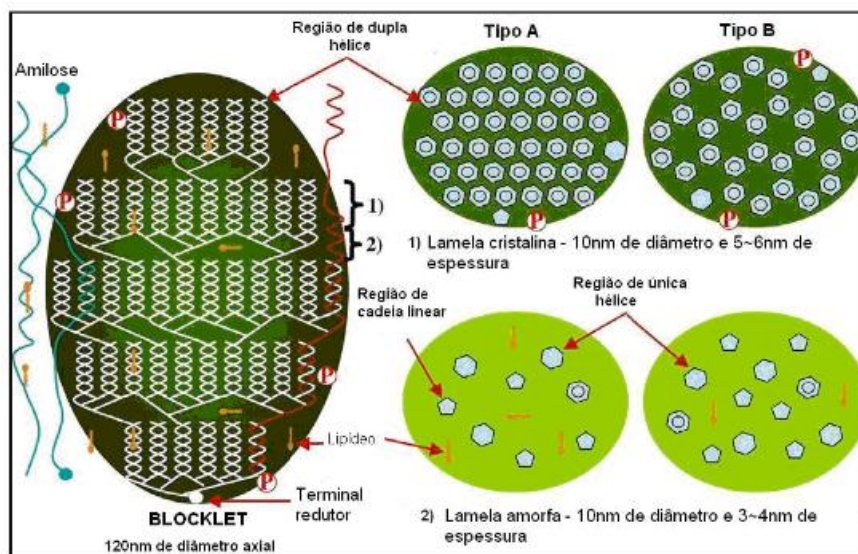


Fonte: Casagrande e Picolle (2009), modificado.

Conforme dito Cordenunsi, Lajolo e Menezes (2006) e Izidoro (2011), as unidades repetitivas das regiões amorfas e cristalinas formam os blocos (conhecidos no inglês por *blocklets*).

Os *blocklets* (Figura 7) se apresentam em formatos arredondados ou alongados e possuem tamanhos variados conforme a origem do amido e consoante a localização deste dentro do grânulo (IZIDORO, 2011; GALLANT, 1997).

Figura 7 – Esquema da estrutura do *blocklet* no grânulo de amido.



Fonte: TANG; MITSUNAGA, KAWAMURA (2006 *apud* IZIDORO, 2011).

Sabe-se que a forma e o tamanho dos grânulos de amido podem variar conforme a espécie botânica de origem e a maturação em que se encontra (CEREDA, 2003). Através da Tabela 1, podem ser visualizadas as micrografias, os tamanhos de diâmetro e as formas dos grânulos para amidos de arroz, de milho, de batata e de mandioca.

Tabela 2 – Micrografias, tamanhos de diâmetro (μm) e forma dos grânulos para amidos de arroz, de milho, de batata e de mandioca.

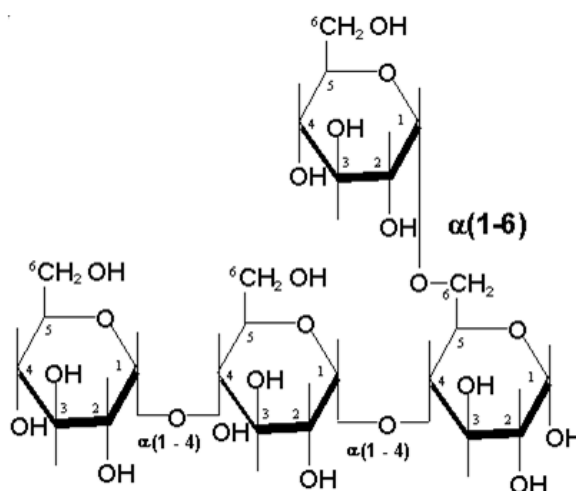
Fonte	Micrografias	Diâmetro (μm)	Forma do Grânulo
Arroz		3-8	Poligonal, angular
Milho		5-26	Circular, poligonal
Batata		15-100	Circular, oval
Mandioca		5-30	Circular, poligonal

Fonte: Róz *et al.* (2006 *apud* Ferreira, 2011) com modificações.

Confirma-se, através da Tabela 1, que o tamanho do diâmetro e a forma do grânulo de amido se modificam de acordo com a fonte botânica da qual foi originada.

Estruturalmente, o amido contém um tipo de unidade monomérica, a molécula de glicose (LEHNINGER; NELSON; COX, 1999). Elas são ligadas entre si e representadas pela fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot xH_2O$ (BASTOS, 2010). A estrutura pode ser visualizada na Figura 8.

Figura 8 – Estrutura do amido.



Os amidos diferem as propriedades estruturais e químicas deles devido a diferentes proporções de amilose e de amilopectina (BOBBIO; BOBBIO, 1995).

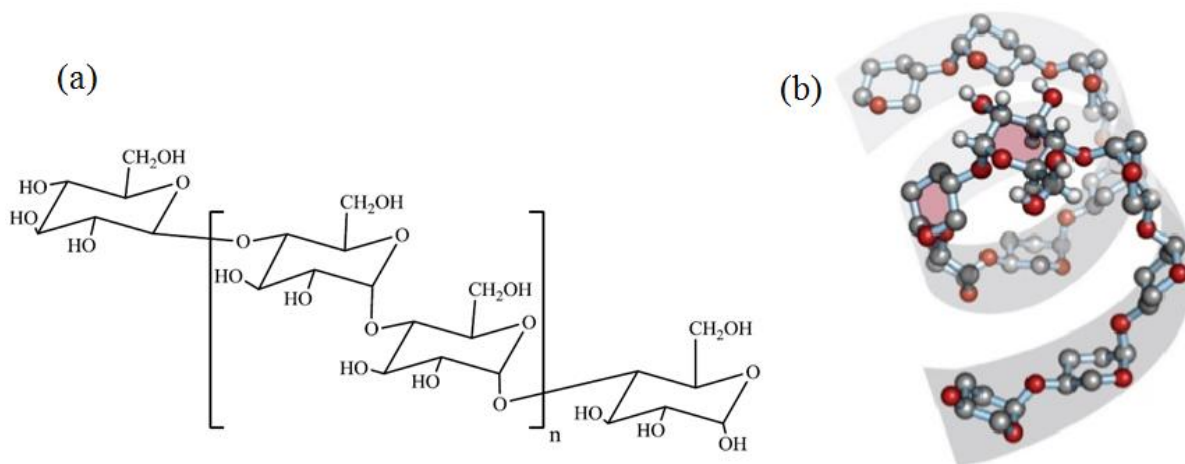
Segundo Izidoro (2011), a composição do amido irá variar, conforme fonte botânica, os teores de amilose, de amilopectina, de umidade, de proteínas, de lipídios e de cinzas. Amidos purificados possuem quantidade de proteínas inferior a 0,6%. As proteínas são enzimas de síntese ou degradação do amido (tornando-se ativas ao serem expostas a determinadas condições) na qual irá influenciar na funcionalidade do amido. Segundo Eliasson (2004), sabe-se que o amido possui também quantidades muito pequenas (inferior a 0,4%) de minerais como cálcio, fósforo, sódio e potássio.

O que mantém a estrutura do grânulo é a área cristalina do amido (ZOBEL, 1998). Eles controlam o comportamento do amido na presença de água e a resistência que ele terá aos ataques enzimáticos ou químicos.

3.2.1 Amilose e amilopectina

A amilose (Figura 9) é essencialmente linear e composta por unidades de α -1,4-D-glicopirranose. Ela possui uma massa molar entre 10^5 e 10^6 g/mol. A amilopectina possui entre 4 a 5% das unidades de glicopirranose diferenciadas em relação à amilose, pois elas possuem ligações α -1-6 entre outras unidades de glicopirranose – isso confere à amilopectina uma estrutura ramificada. A massa molar dela é de, aproximadamente, 10^8 g/mol (Gallant *et al.*, 1997). Os amidos, normalmente, são compostos de 70% a 80% por amilopectina e de 20 a 30% por amilose (LIMA; ANDRADE, 2010).

Figura 9 – (a) Estrutura química da amilose, (b) conformação helicoidal da amilose.



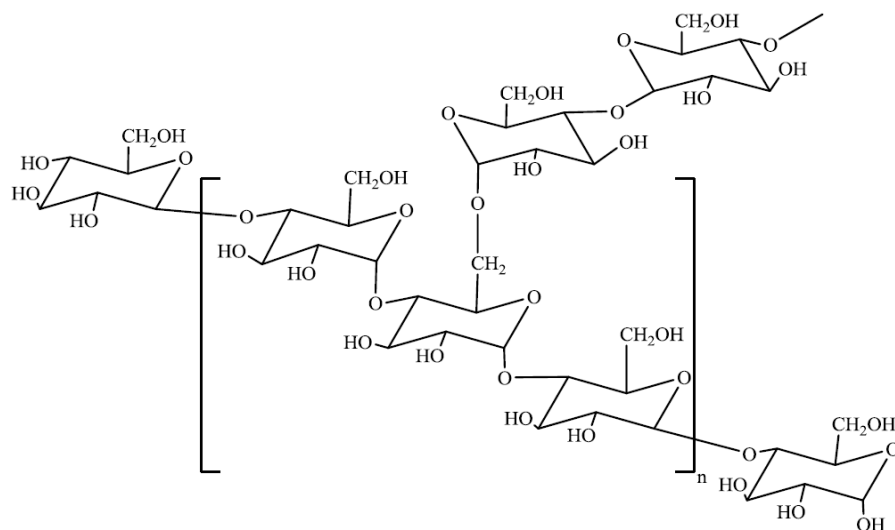
Fonte: Corradini *et al.*, 2005 e (<http://goo.gl/nkA7Q8>), acesso em 13/06/2015, com modificações.

A amilose, em forma cristalina, possui uma conformação helicoidal [Figura 9(b)]. Devido à conformação das unidades de glicose, a hélice possui um interior hidrofóbico. Ela propicia a formação de um composto complexado com o iodo com coloração azulada (BOBBIO; BOBBIO, 1999). Ao querer identificar a presença de amido, costuma-se adicionar a ele uma substância conhecida por lugol (composto de iodo).

A amilose é o componente responsável pela estrutura do grânulo de amido e a quantificação dela é de extrema importância para os fins nos quais forem destinar o amido como também para compreender o comportamento deste. Entretanto, dentre o universo de metodologias para quantificação da amilose, nenhuma é aceita totalmente. Há dados sobre as metodologias com variações consideráveis nos resultados, o que gerou grande falta de confiabilidade nos procedimentos empregados (PERONI, 2003).

A amilopectina (Figura 10) é uma macromolécula de alta ramificação formada por unidades de D-glicose, ligadas em α -1,4 com, aproximadamente, 5% de ligações α -1,6 nos pontos de ramificações entre as cadeias de glicose (CEREDA, 2001).

Figura 10 – Estrutura química da amilopectina.

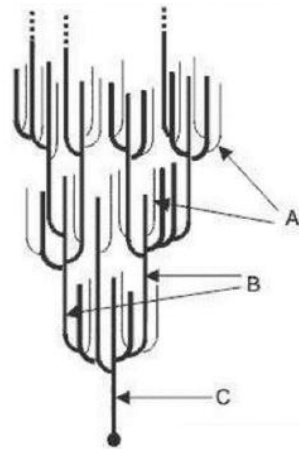


Fonte: Corradini *et al.*, 2005, com modificações.

A amilopectina é constituída por uma cadeia principal, conhecida por cadeia C, na qual possui um grupamento final não redutor e numerosas ramificações. Essas ramificações são conhecidas por cadeia B e possuem as cadeias A fixadas nelas (Figura 11). A amilopectina está presente em, aproximadamente, 75% na constituição dos amidos conhecidos e possui uma massa molar aproximada de 108 g/mol, que irá variar consoante a origem dela (FRANCO *et al.*, 2001).

A cristalinidade dos grânulos do amido é em decorrência da organização das macromoléculas de amilopectina, enquanto a amilose é responsável pela maior parte amorfa do material (BERTOLINI, 2010).

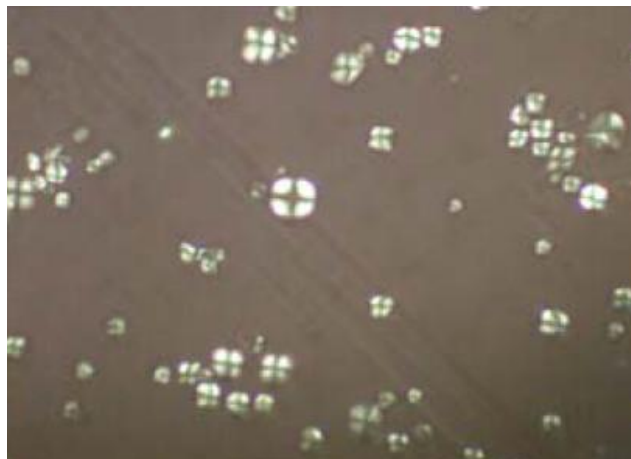
Figura 11 – Estrutura molecular da amilopectina em forma de cachos.



Fonte: Chaplin (2010 *apud* Figueiredo, 2012).

Os grânulos de amido, sob luz polarizada, apresentam o formato de Cruz de Malta (Figura 12). Isso revela a estrutura birrefringente (existência de dois índices de refração diferentes), o que indica possuir alto grau de ordem dentro do amido (GOMES, 2008).

Figura 12 – Amostragem da Cruz de Malta em grânulos de amido observados através de luz polarizada.



Fonte: Gomes, 2008.

3.2.2 Complexos do amido

O iodo é muito utilizado na identificação de amido. Isso porque, em forma I_3^- , ele é capaz de se complexar com as moléculas de amilose e de amilopectina. Como a amilose possui uma estrutura helicoidal e o interior dela é hidrofóbico; ela é capaz de formar

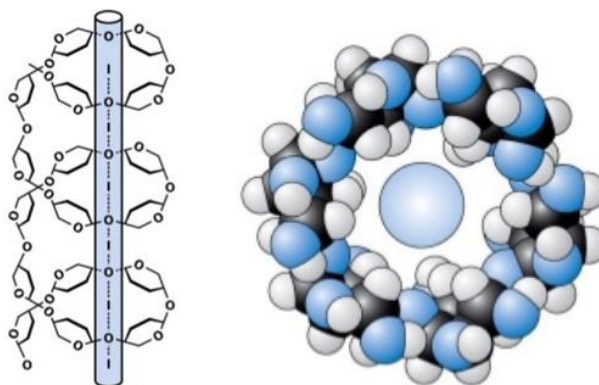
complexos com porções hidrofóbicas lineares de moléculas que se ajustam ao tubo da molécula.

A amilose é a que mais se complexa com o iodo, pois ela apresenta essa estrutura helicoidal. Desenvolve-se uma oclusão (aprisionamento) do iodo nas cadeias da amilose. A complexação ocorre, de fato, no interior hidrofóbico da amilose formando extensas cadeias de $\text{poli}(\text{I}_3^-)$, gerando uma coloração azulada.

A amilopectina possui uma estrutura ramificada – os “ramos” dela se apresentam a cada 24-30 moléculas de glicose. Como ela não apresenta uma estrutura em espiral (devido às ramificações presentes nela), a interação que ela terá com o iodo será menor. Ela possui as cadeias ramificadas muito curtas, o que dificulta a formação de uma longa cadeia de $\text{poli}(\text{I}_3^-)$, resultando na formação uma coloração vermelho-púrpura com o iodo. Isso resultará em uma mistura de amido-lugol com uma pigmentação azul intenso.

Portanto, ao se misturar lugol a um material, e se ele apresentar-se com cor azul intenso, indicará a presença de polissacarídeo. Pode-se visualizar a ilustração de como ocorre a interação da amilose com o lugol através da Figura 13.

Figura 13 – Complexação da amilose com lugol.



Fonte: Acesso <<http://goo.gl/wldhCC>> em 26/04/2015.

O **lugol** pode ser preparado através da mistura de iodo (I_2) e iodeto de potássio (KI) na proporção de 1:2, respectivamente; diluído em água na proporção de 1:10 (KI:H₂O). Este nome, lugol, foi dado pelo químico francês Jean Lugol, o qual explorou esse preparo de iodo desde o século XIX visando a remediação das disfunções da tireoide (Fonte: Visualizado em <<http://goo.gl/BjvLxf>> Acesso em: 11/05/2015).

Nos últimos anos, esta fórmula conquistou um grande interesse mundial, pois foram descobertas inúmeras outras propriedades para ela.

3.2.3 Propriedades de amido

Pelo fato do amido dispor de inúmeras características de grande potencial econômico, tanto para alimentação humana e animal, como também a utilização em indústrias, necessita-se compreender as propriedades dele.

As estruturas macromoleculares do amido irão atribuir propriedades particulares a ele as quais convém estudar com o intuito de obter eficácia na utilização do amido considerado em questão.

3.2.3.1 Solubilidade e poder de intumescimento do amido

O grau de hidratação do amido está relacionado ao poder de intumescimento (inchamento) dos grânulos, no qual é influenciado pela associação molecular e pela composição química do amido (FRANCO *et al.*, 2001).

O poder de intumescimento (poder de inchamento) é uma medida de capacidade de hidratação dos grânulos e a determinação dele é feita pelo peso do grânulo de amido intumescido (expandido) e da água oclusa nele (sedimento) por grama de amido. Os poderes de intumescimento e de solubilidade são fortemente influenciados pela fonte botânica que originou o amido (LEACH; McCOWEN; SCHOCH, 1959).

A qualidade de um alimento está associada ao poder de retenção de água pelos grânulos. O intumescimento provoca o aumento da solubilidade, da claridade e da viscosidade da pasta de amido (CIACCO; CRUZ, 1982).

Os grânulos de amido intactos não são solúveis em água fria, no entanto podem reter quantidades pequenas de água levando a ocorrer um diminuto intumescimento, em forma reversível através de secagem (FENNEMA; PARKIN; DAMODARAN, 2010; CEREDA, 2001). A insolubilidade dos grânulos deve-se às fortes ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias de amido unidas (HOOVER, 2001).

Todavia, quando o amido é aquecido sobre quantidade de água, em uma temperatura superior a do empastamento, a estrutura cristalina do amido é rompido em virtude do relaxamento das ligações de hidrogênio, e as moléculas de água começam a interagir com os

grupamentos de hidroxilas da amilose e da amilopectina. Isso gera um aumento no tamanho dos grânulos e na solubilização parcial do amido (HOOVER, 2001).

3.2.3.2 Gelatinização e retrogradação

Quando os grânulos de amido são aquecidos, eles passam por um processo conhecido por gelatinização (ruptura da ordem molecular no interior dos grânulos). Há a ocorrência de lixiviação da amilose durante o processo de gelatinização, mas também pode ocorrer antes deste processo. A gelatinização total dos grânulos ocorre acima de uma faixa de temperatura, na qual irá variar conforme fonte botânica de origem (FENNEMA; PARKIN; DAMODARAN, 2010).

O aquecimento contínuo dos grânulos de amido, em excesso de água, provoca mais inchaço aos grânulos. Desta forma, há mais lixiviação de compostos solúveis – amilose, principalmente – e sucede-se a ruptura total dos grânulos, precipuamente se houver a aplicação de forças de cisalhamento. Esses acontecimentos geram a formação de uma pasta do amido. Essa pasta, também conhecida por goma, é bastante viscosa e ocorre devido ao inchaço e à ruptura do grânulo (FENNEMA; PARKIN; DAMODARAN, 2010).

Quando a hidratação ocorre por cozimento, é promovida uma mudança irreversível na estrutura dos grânulos do amido, pois as interações que ocorriam entre as moléculas de amido, agora seriam substituídas por interações do amido com a água (FENNEMA; PARKIN; DAMODARAN, 2010).

Amidos que possuem maior teor de amilose, por possuírem mais regiões amorfas e menos regiões cristalinas, apresentam menores valores de temperatura de gelatinização (DENARDIN; SILVA, 2009).

Ao intercorrer o resfriamento do amido, algumas moléculas se reassociam parcialmente constituindo, desta forma, um precipitado ou um gel. Esse efeito é conhecido por retrogradação. A amilose passa pelo processo de retrogradação com uma velocidade muito mais rápida que a amilopectina (ARAÚJO, 2011).

Conforme Daniel *et al.* (2006), o grande problema da retrogração em produtos alimentícios que possuem “vida longa” de prateleira é porque podem resultar em mudança de consistência e suceder o endurecimento do produto final. A liberação de água que ocorre em decorrência da retrogradação é uma propriedade indesejada, principalmente em produtos prontos como pudins e flans, que são congelados e descongelados para o consumo

(MATSUGUMA, 2006). Araújo (2011) também cita casos de defeitos na qualidade de alimentos que, em parte, devem-se à retrogradação do amido, como o envelhecimento do pão, a perda de viscosidade e formação de precipitados em sopas e em molhos.

3.2.4 Utilidades do amido

O mercado de amido vem crescendo e se aperfeiçoando nos últimos anos. Com isso, elevaram-se as buscas por produtos com características específicas que atendam as exigências dos consumidores e das indústrias.

Uma enorme quantidade de amido é utilizada no preparo de produtos alimentícios. Ele pode ser útil como ligante em embutidos de carne, como espessante em sopas, caldos e molhos; como estabilizante em molhos para saladas (GUILBOT; MERCIER, 1985; CEREDA, 2001).

As utilidades do amido (incluindo o modificado) apresentam inúmeras aplicações como poder ser reforçador de espuma, gelificante, vitrificante, retenção de umidade, estabilizante, texturizante, espessante, elemento de recobrimento (filmes de cobertura), entre outros.

Há muito tempo, o amido tem sido utilizado na indústria têxtil no processo conhecido por banho de engomagem (goma). O amido age como uma substância aglutinante ou colante que fica encarregada de colar as fibras, uma nas outras, desenvolvendo, desta forma, uma película protetora de características ideais para o procedimento posterior a ser realizado no tecido, a tecelagem.

O amido tem ganhado destaque como matéria-prima na elaboração de biopolímeros. Ele não é um verdadeiro termoplástico, entretanto, quando submetido a processo termomecânico, na presença de algum plastificante (que pode ser glicerol, água ou sorbitol), ele perde a estrutura granular semicristalina dele e adquire um comportamento similar ao de um termoplástico fundido. Com isso, ele pode ser utilizado em equipamentos de injeção, de extrusão e de sopro (LOURDIN *et al.*, 1999). O que causa esse fenômeno é o fato das cadeias de amilose e de amilopectina estarem intercaladas (no estado fundido) e da estrutura do grânulo ter sido destruída (XIAOFEI; JIUGAO, 2004).

3.3 Reação de Maillard

A reação de Maillard é conhecida como *escurecimento não enzimático* devido ao produto final formado: melanoidina (coloração marrom). Ela é diferenciada do escurecimento enzimático – o qual se relaciona à oxidação enzimática dos polifenóis presentes nos alimentos.

A reação de Maillard é a que ocorre entre as carbonilas e aminas. Ela desempenha papel importante na estabilidade do alimento e desenvolvimento da cor, do sabor e do aroma. Maillard formulou a equação de uma possível reação. Outros estudiosos foram elucidando etapas para completar a reação. É extremamente complexa, por isso o mecanismo ainda não foi totalmente descoberto (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007). Nela há, primeiramente, a ocorrência de uma cor amarelada; posteriormente, marrom (formação de melanoidinas).

No alimento, ela utiliza um grupo carbonila ($C=O$) provindos de um aldeído ou de uma cetona. Açúcar ou até mesmo a gordura pode fornecer esse grupo. Os aminoácidos fornecem os grupamentos NH_2 e também podem oferecer a carbonila do grupamento ácido ($COOH$).

O amido é fonte de açúcares que são fornecedores de grupamentos reativos para a reação de Maillard. É de extrema importância controlar a intensidade dessas reações; pois, além de o escurecimento poder ser intenso em demasia, também pode provocar toxidade dos produtos de degradação. Há indícios de que se possam formar compostos mutagênicos com os produtos pré-melanoidínicos (OETTERER; REGITANO-D'ARCE; SPOTO, 2006).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

A matéria-prima utilizada no presente estudo constitui-se de amido extraído de amêndoas erradicadas das sementes de manga (*Mangifera indica* L.) de variedade *Tommy Atkins*. As mangas foram adquiridas no mercado local de Fortaleza, Ceará, Brasil no período de novembro a maio de 2015.

Foram realizadas algumas caracterizações do amido comercial de marca Kimino (Santa Clara Indústria e Comércio de Alimentos LTDA) com o intuito de compará-lo com os amidos extraídos de manga.

4.2 Métodos

4.2.1 Extração do amido

Os procedimentos de extração de amido a partir dos cotilédones do caroço da manga foram de acordo com o seguido por Singh *et al.* (2004), com modificações.

No presente estudo, foram avaliadas seis metodologias de extração. Tanto o antioxidante (metabissulfito de sódio) como os complexantes (EDTA e ácido cítrico) são utilizados, no processo de extração, no intuito de retardar e/ou inibir as reações de oxidação da amêndoa.

Entre os métodos utilizados, foram realizados tratamentos do amido extraído com hidróxido de sódio (NaOH) e álcool etílico (C₂H₆O).

Segundo Schoch e Maywald (1968 *apud* SANTOS *et al.*, 2013), o NaOH, em pequenas concentrações (0,2%), é utilizado com o intuito de solubilizar frações de fibras finas altamente hidratadas com baixa capacidade de sedimentação de desnaturação de proteínas insolúveis floculantes. Isso, entretanto, sem provocar a gelatinização do amido.

O uso de álcool etílico para todas as metodologias de extração teve o propósito de reduzir o restante da gordura e solubilizar os lipídios ainda presentes, visto que lipídios são solúveis em álcool. O etanol, quando adicionado à solução de amido, rompe as interações amido-água fazendo com que o amido se precipite.

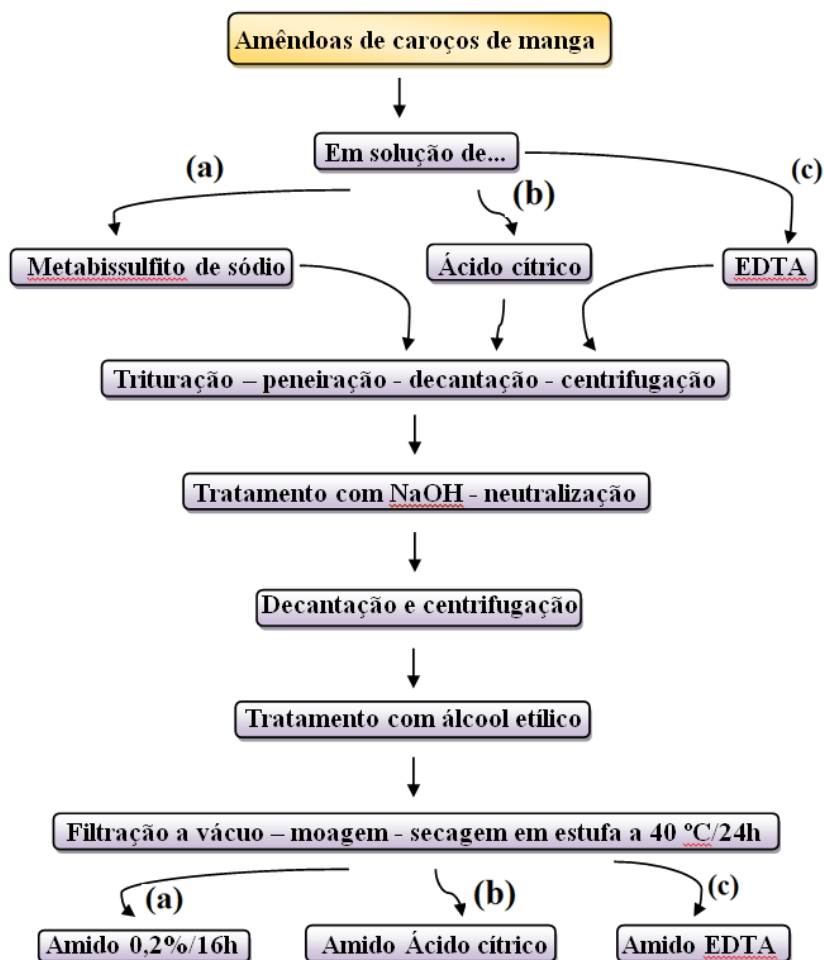
4.2.1.1 Metodologia 1: distinção de aditivos utilizados

Na metodologia 1, as amêndoas foram removidas dos caroços da manga, cortadas em cubos e acondicionadas, por dezesseis horas, em recipiente plástico contendo uma solução na proporção de 1:2 (amêndoa:solução) que visou a inibição ou o retardamento das reações de escurecimento nos cotilédones. Em um processo, foi utilizado o metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) (marca Vetec); em outro, o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) (marca Vetec); em outro, o EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) (marca Cromato Produtos Químicos Ltda), todos em concentração de 0,2% (m/V).

Em seguida, as amêndoas foram drenadas, lavadas em água destilada e trituradas em mixer (marca Mondial, modelo M-03) com água destilada na proporção de 1:1 (amêndoa:água) por cinco minutos com a finalidade de desintegrar as células e, desta forma, liberar os grânulos de amido. O material obtido foi passado por peneira de 60 mesh (250 μm) com o intuito de separar o amido do bagaço da amêndoa.

O bagaço foi novamente triturado e peneirado. O material filtrado foi decantado por, aproximadamente, uma hora; depois foi levado à centrífuga (Hitachi High-Speed Refrigerated Centrifuge, CR22GIII). O decantado foi posto em tratamento com solução de hidróxido de sódio (NaOH) (marca Dinâmica – Química Contemporânea Ltda) de concentração de 0,2% (m/V) por duas horas sob agitação magnética (agitador de marca IKA C-MAG HS 10) em uma proporção de 1:2 (massa:solução). Posteriormente, o pH da mistura foi ajustado com ácido clorídrico (HCl) (marca Synth) a 0,5% (v/v), sob agitação, para pH 6,0. A solução foi deixada decantando e, logo após, foi centrifugada por, aproximadamente, vinte minutos a velocidade de 13.000 rpm. O precipitado foi lavado com água destilada com o objetivo de remover as impurezas e centrifugado até obter pH 7,0. Posteriormente, foi realizado tratamento desta solução com álcool etílico (marca Santa Cruz; 92,8° INPM) na proporção de 1:2 (solução:álcool), sob agitação magnética, por uma hora. A solução foi deixada em repouso com o intuito de o amido decantar. Seguidamente, o precipitado foi lavado com água destilada e filtrado a vácuo (bomba a vácuo de marca Marconi, modelo MA 057/1) utilizando papel de filtro de tamanho de poros de 28 μm (JP41, marca J. Prolab). O amido resultante foi seco em estufa (marca Marconi, modelo MA 030/12) a 40 °C por 24 horas, moído em moinho de impacto (marca IKA A11, modelo A11 B S32) e armazenado em tubos falcon. A Figura 14 mostra um esquema ilustrativo para a extração de amido de manga através da metodologia 1.

Figura 14 – Processo de extração dos amidos 0,2%16h (a), ácido cítrico (b) e EDTA (c).



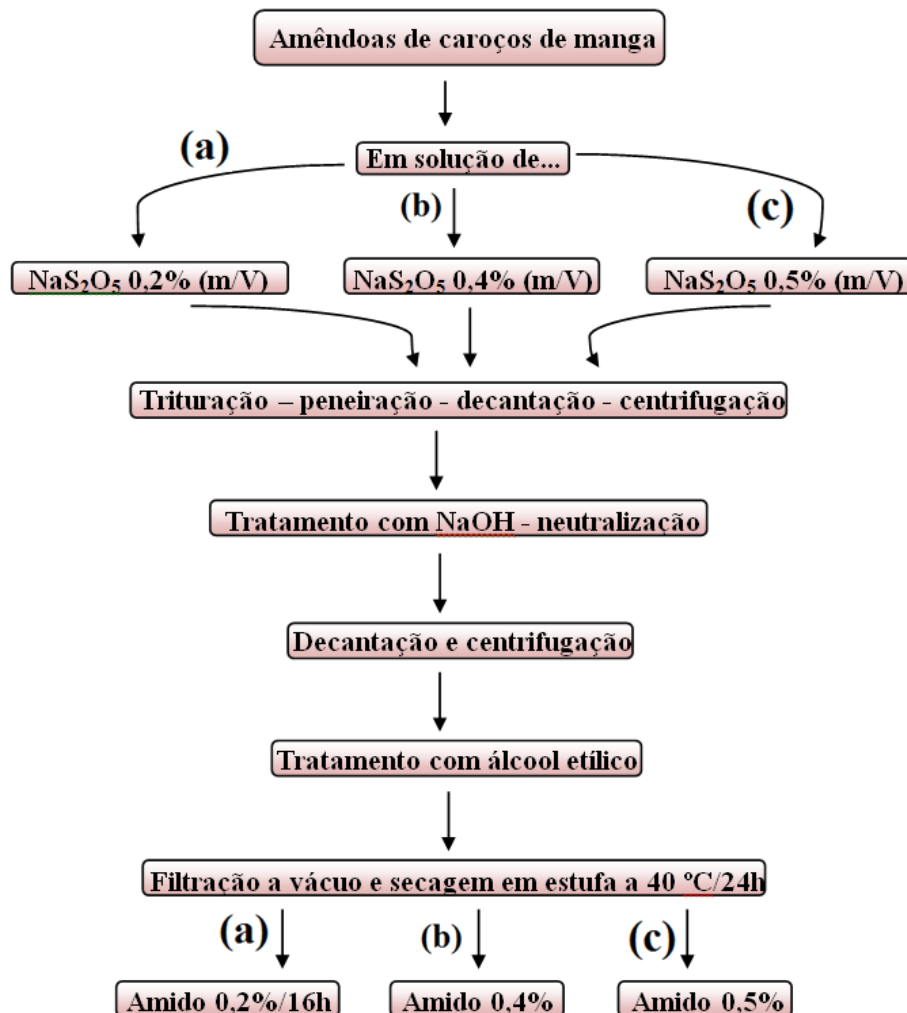
Foram utilizados os codinomes 0,2%/16h, ácido cítrico e EDTA para os processos nos quais se efetuaram os empregos de metabissulfito de sódio, ácido cítrico e EDTA, respectivamente.

4.2.1.2 Metodologia 2: distinção na concentração do antioxidante

A metodologia 2 de extração de amido foi semelhante ao processo realizado na metodologia 1. A diferença foi que as amêndoas foram postas em solução de metabissulfito de sódio, por dezesseis horas, em concentrações diferentes. Foram utilizados os codinomes 0,2%/16h, 0,4% e 0,5% para os processos nos quais se efetuaram os empregos de metabissulfito de sódio a 0,2% (m/V), a 0,4% (m/V) e a 0,5% (m/V), respectivamente. A

Figura 15 mostra um esquema ilustrativo para a extração de amido de manga através da metodologia 2.

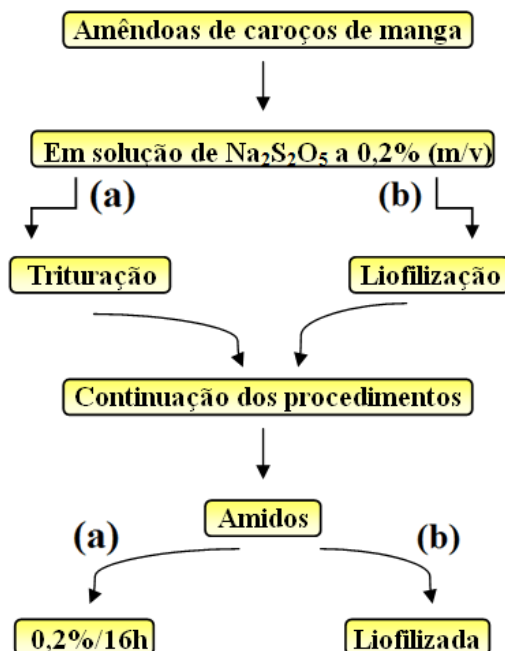
Figura 15 – Processo de extração dos amidos (a) 0,2%/16h, (b) 0,4% e (c) 0,5%.



4.2.1.3 Metodologia 3: utilização de liofilizador

A metodologia 3 de extração de amido foi análoga ao processo realizado na metodologia 2. A diferença foi que, em um processo, a amêndoa foi triturada; em outro, liofilizada. Os codinomes 0,2%/16h e Liofilizada foram empregados para os amidos extraídos com o uso de trituração (através de mixer) e de liofilizador (marca Liotop, modelo LP510), respectivamente. A Figura 16 mostra um esquema ilustrativo para a extração de amido de manga através da metodologia 3.

Figura 16 – Processo de extração dos amidos (a) 0,2%/16h e (b) liofilizada.

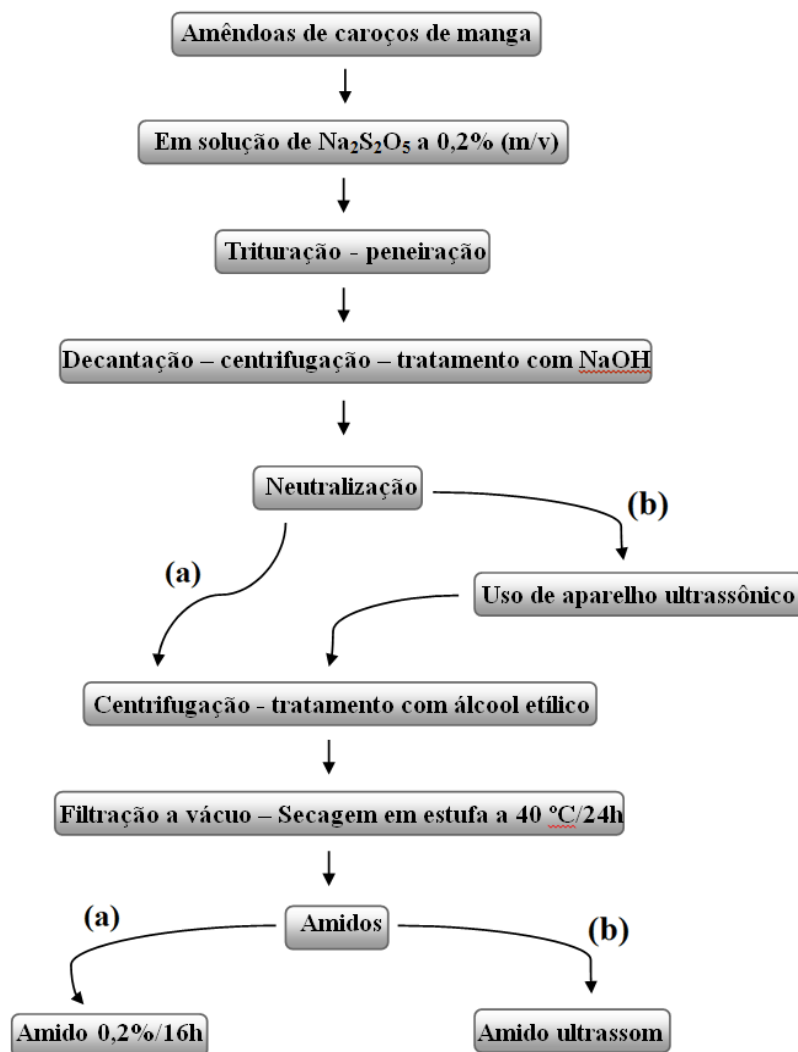


4.2.1.4 Metodologia 4: aplicação de processador ultrassônico

A metodologia 4 de extração de amido foi semelhante ao processo realizado nas metodologias anteriormente citadas. A diferença foi que, em um processo, foi obtido o amido de codinome 0,2%/16h (o mesmo das metodologias 1, 2 e 3); em outro, o Ultrassom. Neste processo, foi utilizado aparelho ultrassônico (UP400S ultrasonic processor – Ultrasound Technology), em uma potência de 24 kHz, após o amido ter passado por tratamento com NaOH 0,2% (m/V) e neutralizado com HCl a 0,5% (v/v). O ultrassom provoca efeitos como homogeneização, preservação e desintegração de estrutura celular (SUSLICK, 1998).

A Figura 17 mostra um esquema ilustrativo para a extração de amido de manga através da metodologia 4.

Figura 17 – Processo de extração dos amidos (a) 0,2%/16h e (b) ultrassom.

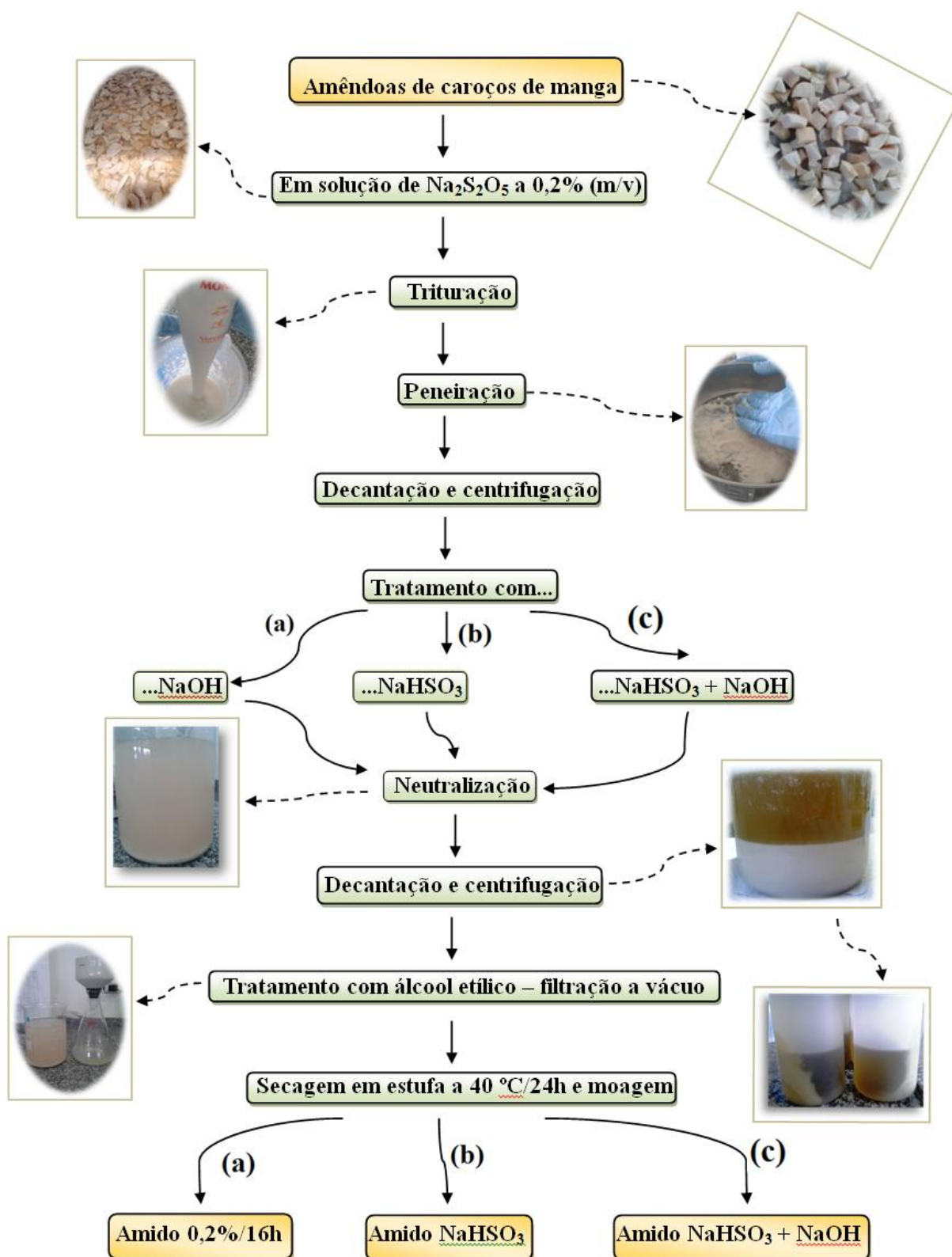


4.2.1.5 Metodologia 5: emprego de diferentes agentes solubilizadores de proteínas

A metodologia 5 foi análoga ao processo realizado nos procedimentos citados anteriormente. A diferença foi que, em um processo, o amido foi posto em tratamento com NaOH; em outro, com bissulfito de sódio (NaHSO_3); e no último, NaHSO_3 com NaOH, todos a concentração de 0,2% (m/V). Os codinomes dos amidos extraídos através destes métodos foram 0,2%/16h, NaHSO_3 e $\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH}$, respectivamente. O principal objetivo do bissulfito de sódio (NaHSO_3) é a solubilização de algumas proteínas insolúveis em água impedindo a decantação delas em conjunto com o amido (SANTOS *et al.*, 2013).

A Figura 18 mostra um esquema ilustrativo para a extração de amido de manga através da metodologia 5.

Figura 18 – Ilustração do processo de extração dos amidos (a) 0,2%/16h, (b) NaHSO_3 e (c) $\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH}$.



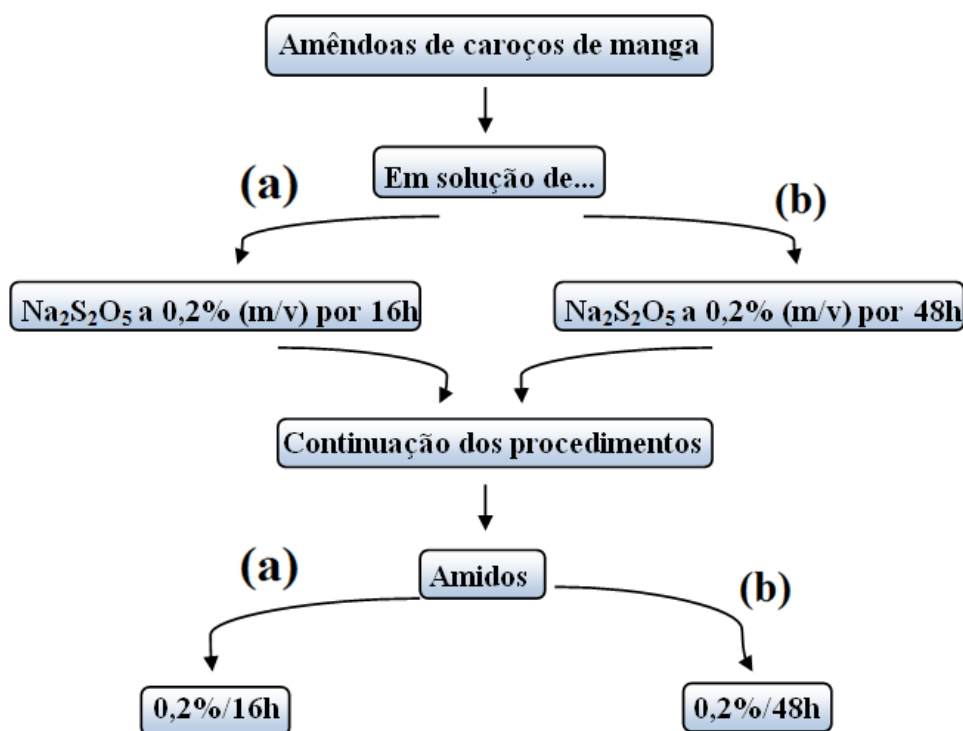
4.2.1.6 Metodologia 6: efeito do tempo de contato da amêndoa com o antioxidante

A metodologia 6 de extração de amido foi análoga ao processo realizado nas metodologias citadas anteriormente. A diferença foi que, em um processo, as amêndoas de manga foram postas em solução de metabissulfito de sódio a 0,2% (m/V); um, por 16 horas; o outro, por 48 h. Logo após, as amêndoas foram drenadas e lavadas com água destilada. O restante dos procedimentos foi conforme os outros procedimentos. O tratamento com agente solubilizante de proteína foi o NaOH a 0,2% (m/V).

A permanência das amêndoas com o antioxidante por um período maior de tempo facilita a recuperação do amido por efeito do amolecimento da matriz proteica e das paredes celulares facilitando, deste modo, a ruptura e a liberação do amido durante a trituração.

Os codinomes dos amidos extraídos foram 0,2%/16h para a amêndoa que permaneceu por 16 horas e 0,2%/48h para a que permaneceu por 48 horas em solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. A Figura 19 mostra um esquema ilustrativo para a extração de amido de manga através da metodologia 6.

Figura 19 – Processo de extração dos amidos (a) 0,2%/16h e (b) 0,2%/48h.



Podem-se visualizar os codinomes utilizados para todas as amostras de amido extraído de amêndoas de manga através da Tabela 3.

Tabela 3 – codinomes para todos os amidos extraídos a partir de amêndoas de manga.

Codinome	Metodologia de extração
0,4%	Amido extraído conforme metodologia que utiliza 0,4% de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$
0,5%	Amido extraído conforme metodologia que utiliza 0,5% de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$
EDTA	Amido extraído conforme metodologia que utiliza o EDTA
Ácido cítrico	Amido extraído conforme metodologia que utiliza o ácido cítrico
Liofilizada	Amido extraído conforme metodologia que faz uso de liofilizador
$\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH}$	Amido extraído conforme metodologia que faz uso de $\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH}$
NaHSO_3	Amido extraído conforme metodologia que faz uso de NaHSO_3
Ultrassom	Amido extraído conforme metodologia que utiliza o ultrassom
0,2% 16h	Amido extraído conforme metodologia que faz uso do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ por 16h
0,2% 48h	Amido extraído conforme metodologia que faz uso do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ por 48h

4.2.2 Técnicas de caracterização do amido

4.2.2.1 Análise qualitativa de amido com lugol

Cada amido extraído foi posto em recipiente plástico e, em seguida, adicionado lugol a eles. O mesmo procedimento foi realizado com o amido comercial. A cor e a presença (ou ausência) de glóbulos não coloridos na mistura foram observadas e comparadas com a mistura *amido comercial* (marca Kimino)/lugol.

4.2.2.2 Microscopia com luz polarizada

A morfologia dos grânulos foi observada em microscópio de luz polarizada (LEICA DM4000 B LED) do Laboratório de Morfologia e Anatomia Vegetal do Departamento de Biologia da Universidade Federal do Ceará (UFC).

O amido foi posto, em pequena quantidade, na lâmina e suspenso com uma gota de lugol. As imagens foram capturadas com câmera digital.

4.2.2.3 Teor de umidade e Atividade de Água (Aa)

O teor de umidade foi obtido através de balança de infravermelho (marca Marte, modelo ID50). A atividade de água foi consultada através de medidor da marca AquaLab, modelo CX-2 a temperatura aproximada de 25 °C.

4.2.2.4 Teor de cinzas

O teor de resíduo mineral fixo foi avaliado por incineração em forno mufla em 600 °C até peso constante.

4.2.2.5 Teor de proteínas

Para o preparo do reagente de Bradford, foi dissolvido 20 mg de Coomassie Brilliant Blue G-250 em 10 mL de álcool etílico (C₂H₆O) PA-ACS. Logo após, foi inserido 20 mL de ácido fosfórico (H₃PO₄) PA-ACS. A solução resultante foi avolumada para 200 mL de água deionizada. Em seguida, houve a filtração em papel de filtro (28 µm de tamanho de poros, marca J. Prolab).

Foi realizada uma curva padrão de albumina bovina com concentrações conhecidas para permitir a determinação da concentração da proteína presente nas amostras em estudo – as concentrações e quantidades podem ser visualizadas através da Tabela 4.

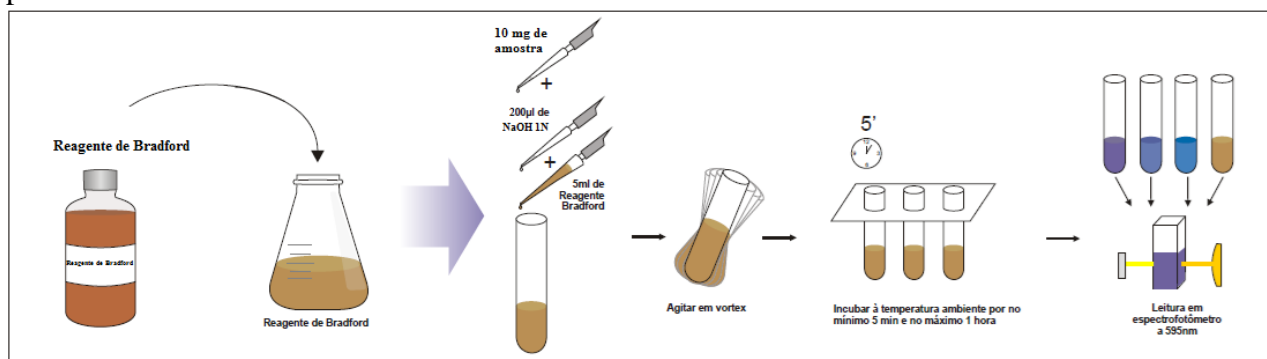
Tabela 4 – Volumes de água, de albumina bovina, de reagente de Bradford e de NaOH adicionados aos tubos enumerados de 1 a 6 para a realização da Curva Padrão.

Tubos	Água Volume (µL)	Albumina Volume (µL)	Reagente de Bradford Volume (mL)	NaOH 1N Volume (µL)
1	180	20	5,0	200
2	160	40	5,0	200
3	140	60	5,0	200
4	120	80	5,0	200
5	100	100	5,0	200
6	80	120	5,0	200

Como pode ser observado através da Tabela 4, foram preparados seis tubos de ensaio nos quais foram adicionados, conforme os volumes apresentados nesta tabela, água, albumina, reagente de Bradford e NaOH. Os substratos foram homogeneizados em vórtex. Esperou-se, aproximadamente, cinco minutos antes de fazer a leitura a 595 nm no espectrômetro com o objetivo de que o reagente de Bradford interagisse com a albumina. Logo após, foi realizada a curva padrão de albumina bovina.

Posteriormente, análises de absorvância foram realizadas em quadruplicata para os amidos extraídos, para o amido comercial e para a amêndoa *in natura* liofilizada. Na Figura 20, pode ser visto um esquema ilustrativo demonstrando as etapas nos quais foram realizados os testes.

Figura 20 – Esquema ilustrativo das etapas do método de Bradford para quantificação de proteína.



Fonte: Visualizado em <<http://goo.gl/9du6Wd>>, Acesso em: 08/06/2015; com modificações.

Para quantificação de proteína, foram postos, aproximadamente, 10 mg de amostra (amido ou amêndoa). Em seguida, foram adicionados 200 µL de NaOH 1N e 5 mL de reagente de Bradford. Logo após, os tubos de ensaio foram agitados em vórtex para homogeneizar as soluções e aguardado, aproximadamente, cinco minutos. Seguidamente, as soluções foram analisadas em espectrômetro (Shimadzu, UV-2450) a 595 nm.

4.2.2.6 Análise de cor

A cor dos amidos foi determinada de acordo com a metodologia proposta por Gennadios *et al.* (1996). Foram realizadas análises de cinco parâmetros de cor: L*, a*, b*, C* e h* com aparelho colorímetro Minolta modelo CR-400 (Konica Minolta Sensing) no qual podem ser visualizados no Apêndice (sem simplificação).

As amostras amiláceas foram postas em superfície plana de cor branca (do próprio aparelho) e foram procedidas as leituras em triplicata.

Foram utilizadas para análise, no presente estudo, as coordenadas L*. Estas indicam a luminosidade, nas quais variam em uma escala de zero (preto) a 100 (branco) (GARCIA, 2013).

4.2.2.7 Difração de raios X (DRX) e cristalinidade do amido

Os difratogramas de raios X dos materiais amiláceos extraídos foram realizados em equipamento Rigaku DMAXB, utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$ a 40kV e 40mA, sob velocidade de $1^\circ (2\theta)/\text{min}$ com um passo de 0,05. Os testes foram realizados em temperatura ambiente e no intervalo de ângulos 2θ de 5 até 40° .

As análises foram realizadas no Laboratório de Raios X (LRX) da UFC.

4.2.2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de amido foram recobertas com uma fina camada de platina em aparelho de metalização, da marca Emitech, modelo K 550, de onde foram encaminhadas ao microscópio eletrônico de varredura Zeiss DSM940A, o qual foi ajustado para uma voltagem de aceleração de 15 KV. Os grãos de amido tiveram seu diâmetro medido e as imagens foram capturadas com representatividade da área total da amostra depositada no suporte (*stub*). As observações dos grânulos foram realizadas a ampliações de 1000x e de 2000x. A escala foi registrada em todas as imagens.

4.2.2.9 Análise termogravimétrica (TG)

A termogravimetria das amostras de amido foi avaliada em equipamento PerkinElmer, modelo STA 6000, na razão de aquecimento de $15^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ de 25-650 $^\circ\text{C}$ sob atmosfera de ar sintético com vazão de $10\text{ mL}.\text{min}^{-1}$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Extração do amido

5.1.1 Metodologia 1: distinção de aditivos utilizados

Os amidos extraídos de codinomes 0,2%/16h, ácido cítrico e EDTA obtiveram rendimentos de 12,15; 14,94 e 17,92%, respectivamente, em matéria seca. Observa-se que o método que utilizou o EDTA apresentou maior rendimento de extração. O EDTA e o ácido cítrico não são considerados antioxidantes, porém eles são complexantes que prolongam a vida útil de um alimento, pois apresentam efeitos de sinergistas. Os agentes complexantes podem aumentar, significativamente, a energia de ativação (E_a) das reações iniciais de auto-oxidação [ARAÚJO, 2011]. Verificou-se que, neste caso, os agentes complexantes apresentaram maior rendimento de extração que o metabissulfito de sódio.

5.1.2 Metodologia 2: distinção na concentração do antioxidante

Os amidos extraídos de codinomes 0,2%/16h, 0,4% e 0,5% obtiveram rendimentos de 12,15; 43,60 e 36,15%, respectivamente, em matéria seca. Observa-se que o método que utilizou o metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) a uma concentração de 0,4% (m/V) apresentou um maior rendimento de extração. Percebeu-se que o rendimento elevou-se consideravelmente quando se elevou a concentração de 0,2 para 0,4 e 0,5%; entretanto, 0,4% apresentou rendimento mais elevado que a 0,5% (m/V).

5.1.3 Metodologia 3: utilização de liofilizador

Os amidos extraídos de codinomes 0,2%/16h e liofilizada obtiveram rendimentos de 12,15 e 17,68%, respectivamente, em matéria seca. A extração de amido, quando a amêndoa foi liofilizada, obteve um maior rendimento, porém este material amiláceo não atingiu os melhores resultados de pureza (o qual será visto nas seções de caracterizações). Possivelmente, este resultado deveu-se ao fato de não ter ocorrido um processo de trituração da amêndoa, o qual facilitaria a ruptura das células e a melhor separação dos grânulos de amido. Isso dificultou a separação do amido e, conseqüentemente, diminuiu a pureza dele.

5.1.4 Metodologia 4: aplicação de processador ultrassônico

Os amidos extraídos de codinomes 0,2%/16h e ultrassom obtiveram rendimentos de 12,15 e 33,73%, respectivamente, em matéria seca.

Foi constatado que o uso de aparelho ultrassônico elevou o rendimento de extração. Provavelmente, pelos efeitos que o ultrassom provoca, tais como homogeneização (redução de partículas a fim de se tornarem uniformes e distribuídas), preservação (inativação microbiana e enzimática) e, principalmente, desintegração de estrutura celular (utilizado na extração de amido da matriz celular – as forças de cisalhamento podem desintegrar materiais fibrosos e celulósicos em partículas finas e quebrar as paredes da estrutura celular. Isso faz com que seja liberado mais facilmente o material intracelular - como o amido no líquido) (SUSLICK, 1998).

5.1.5 Metodologia 5: emprego de diferentes agentes solubilizadores de proteínas

Os amidos extraídos de codinomes 0,2%/16h, NaHSO₃ e NaHSO₃ + NaOH obtiveram rendimentos de 12,15; 22,43 e 21,00%, respectivamente, em matéria seca.

Foi observado maior rendimento de extração para o NaHSO₃, todavia o amido obtido não obteve alta pureza como poderá ser observado na seção de caracterizações.

5.1.6 Metodologia 6: efeito do tempo de contato da amêndoa com o antioxidante

Os amidos extraídos de codinomes 0,2%/16h e 0,2%48h obtiveram rendimentos de 12,15 e 34,02%, respectivamente, em matéria seca.

Foi observado, portanto, que ao ser deixada a amêndoa em repouso por mais tempo com o antioxidante, o rendimento de extração é elevado. Isso ocorreu devido à maior possibilidade de recuperação do amido por efeito do amolecimento da matriz proteica e das paredes celulares facilitando, deste modo, a ruptura e a liberação do amido durante a trituração; além de ter tido efeito no controle da atividade enzimática e no crescimento microbiano.

5.1.7 Rendimento das frações amiláceas extraídas

A Tabela 5 apresenta o rendimento de extração, em porcentagem e em matéria seca, para todos os amidos extraídos.

Tabela 5 – Rendimento de extração, em porcentagem, de todos os amidos extraídos.

Método	Rendimento (%)
EDTA	17,92
Ácido cítrico	14,94
0,2%/16h	12,15
0,4%	43,60
0,5%	36,15
Liofilizada	17,68
Ultrassom	33,73
0,2%/48h	34,02
NaOH + NaHSO ₃	21,00
NaHSO ₃	22,43

Constatou-se que a metodologia que forneceu maior rendimento de extração foi 0,4%; 0,5%; 0,2%/48h e ultrassom, em ordem decrescente.

5.2 Técnicas de caracterização do amido

5.2.1 Análise qualitativa de amido com lugol

Os resultados da adição de lugol aos amidos extraídos podem ser percebidos através das Figuras 21, 22 e 23. Os testes podem ser comparados ao teste com o amido comercial (marca Kimino). As imagens à esquerda, são dos amidos puros; à direita, do amido com o lugol.

Figura 21 – Imagens da adição de lugol ao amido para os métodos (a) NaHSO_3 , (b) NaHSO_3 + NaOH , (c) 0,2%/16h e (d) 0,2%/48h – à esquerda, somente amido; à direita, amido-lugol.

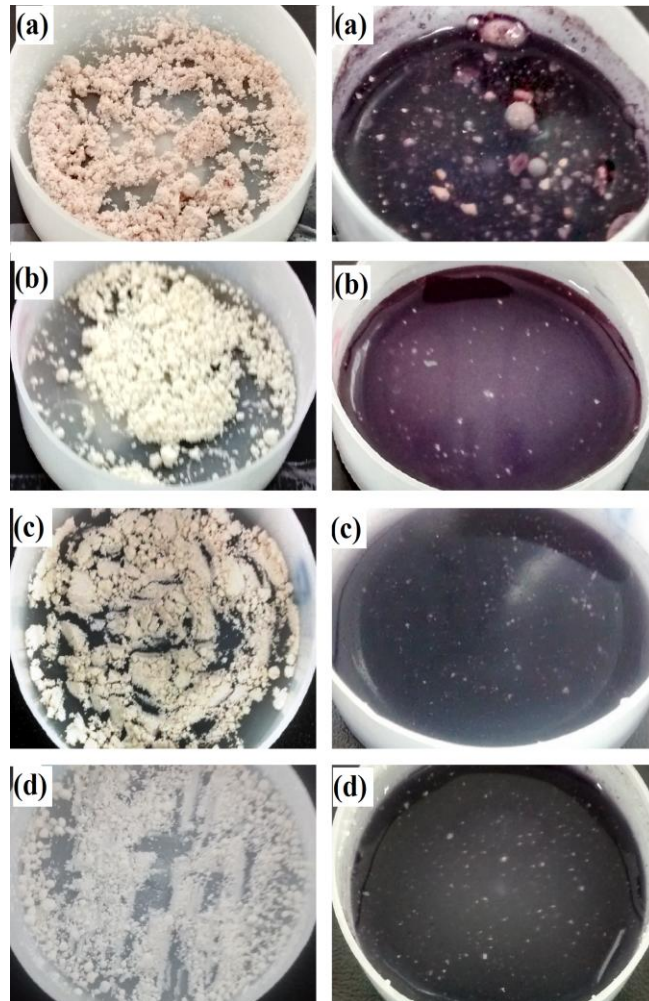


Figura 22 – Imagens da adição de lugol ao amido para os métodos (a) 0,5%; (b) 0,4% e (c) ultrassom – à esquerda, somente amido; à direita, amido-lugol.

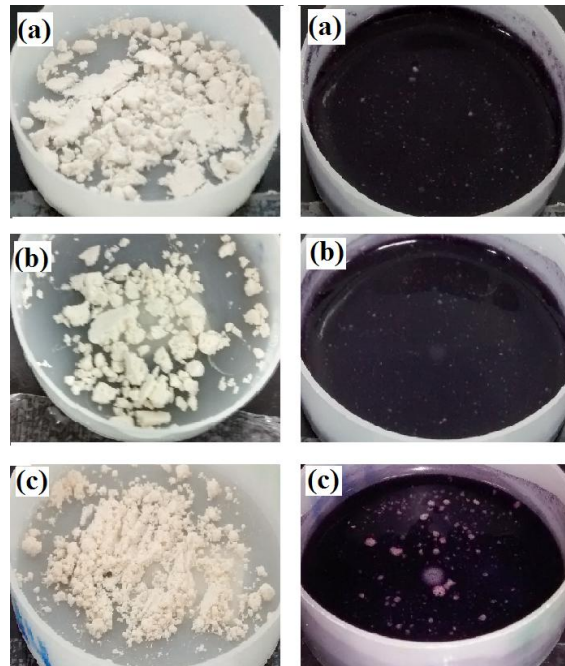
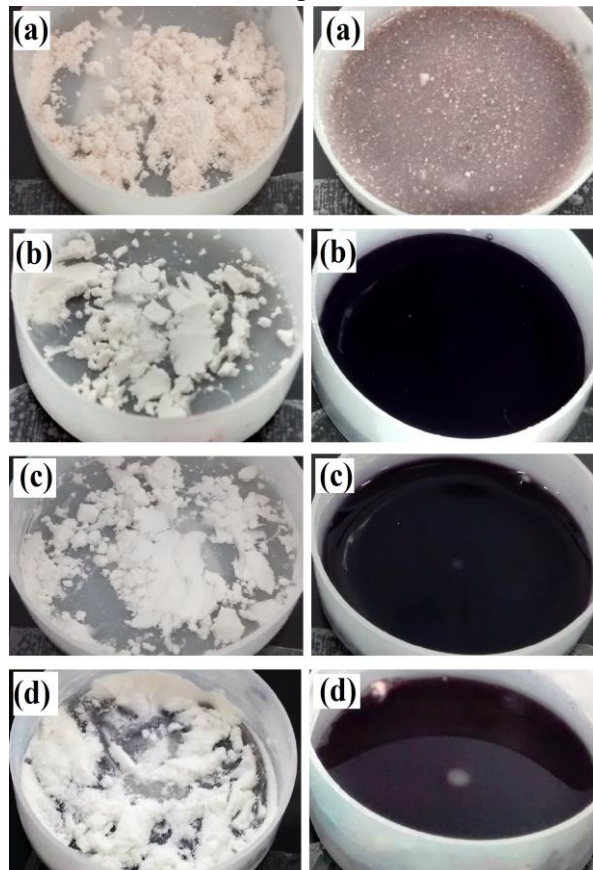


Figura 23 – Imagens da adição de lugol ao amido para os métodos (a) liofilizada, (b) ácido cítrico, (c) EDTA e (d) para o amido comercial – à esquerda, somente amido; à direita, amido lugol.



Através das imagens, pode-se observar que a metodologia que fez uso da liofilização da amêndoa não foi interessante para a extração de amido. Com a adição de lugol à amostra, ela não obteve a coloração forte proveniente da complexação amido-lugol, o que significa que não foi detectada uma quantidade significativa de amido. Possivelmente, isso ocorreu devido ao fato de a amêndoa não ter passado por um processo de peneiração. O fato de levar a amêndoa para o tratamento com NaOH sem ter passado na peneira, dificultou a separação do amido com os outros componentes da amêndoa.

O método NaHSO_3 mostrou ter deixado muitos resíduos na amostra. Isso é percebido na imagem através dos glóbulos formados que não se complexaram com o lugol. Este fato mostrou que o uso único de NaHSO_3 não é eficiente o suficiente para a desagregação de outros substratos.

A metodologia utilizando o ultrassom também mostrou alguns resquícios que não se complexaram com o lugol – portanto, não são polissacarídeos – entretanto, a porcentagem foi bastante inferior comparado ao da liofilizada e ao do NaHSO_3 .

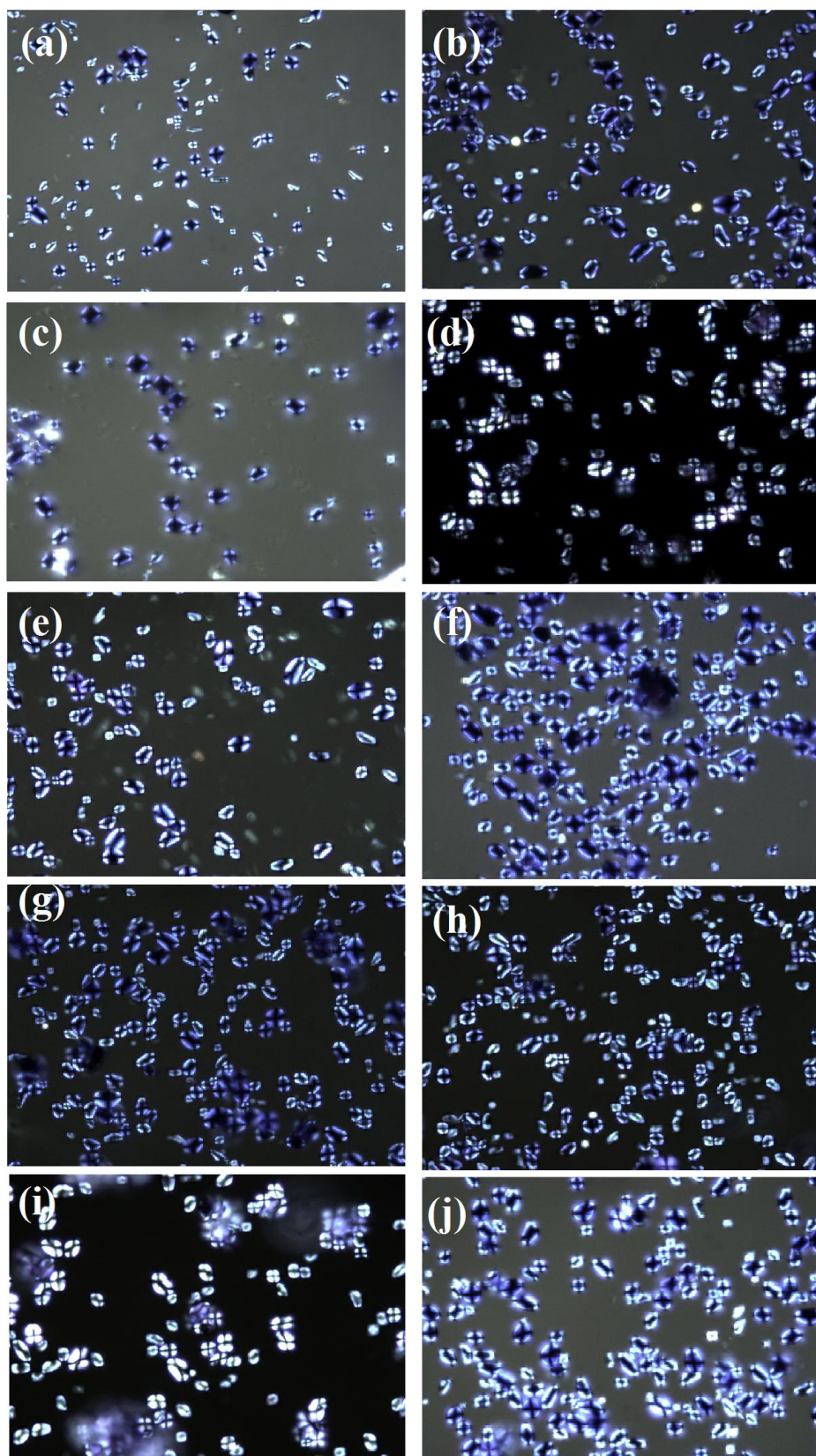
Para os amidos extraídos através dos procedimentos $\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH}$; 0,2%/16h; 0,2%/48h; 0,5% e 0,4% mostraram-se ter um quantidade muito pequena de resíduos e quantidade significativa de amido presente.

Os processos que mostraram possuir uma quantidade expressiva de amido foram as de EDTA e de ácido cítrico. Pode-se observar que as imagens delas ficaram muito semelhantes ao do Amido comercial.

5.2.2 Microscopia com luz polarizada

As micrografias dos grânulos de amido podem ser visualizadas na Figura 24. É possível observar as cruzes de malta nas micrografias das amostras, o que indica a birrefringência dos grânulos de amido.

Figura 24 – Microscopia de luz polarizada dos amidos 0,2% 16h (a), 0,2%/48h (b), liofilizada (c), NaHSO_3 (d), $\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH}$ (e), ultrassom (f), ácido cítrico (g), EDTA (h), 0,4% (i) e 0,5% (j) (Barra igual a 50 μm).



5.2.3 Teor de umidade e Atividade de água (A_a)

A umidade (Umd) de qualquer alimento está relacionada com a estabilidade, composição e qualidade dele; tornando-se, portanto, uma das medidas mais importantes e utilizadas na área de alimentos. Quanto maior o teor de umidade, mais propício o alimento fica a processos microbiológicos como a desenvoltura de leveduras, de fungos e de bactérias. Da mesma forma que um ser humano necessita de água para sobreviver, os microrganismos também precisam dela para manter-se. É de grande importância saber a Umd de um alimento visto que Umd com valores acima das permitidas pela Legislação podem resultar em grandes perdas na estabilidade química, na deterioração microbiológica, na cor e na qualidade geral do alimento. Ele afeta fatores como estocagem, embalagem e processamento.

Através da Tabela 6, podem-se verificar os valores encontrados de umidade para os materiais amiláceos extraídos e para o amido comercial (marca Kimino).

Tabela 6 – Valores de umidade, em porcentagem, dos amidos extraídos e do amido comercial.

Amido extraído	Umidade (%) \pm desvio padrão
0,2%/48h	9,91 \pm 0,58
Ácido cítrico	10,59 \pm 0,38
EDTA	11,80 \pm 0,39
NaHSO ₃	11,22 \pm 0,11
NaHSO ₃ + NaOH	10,97 \pm 0,08
Liofilizada	11,41 \pm 0,65
0,2%/16h	11,83 \pm 0,68
0,5%	10,88 \pm 0,40
Ultrassom	13,55 \pm 0,18
0,4%	12,85 \pm 0,36
Amido comercial	12,20 \pm 0,20

Pode-se observar que os amidos extraídos estão com valores de umidade abaixo de 14% (m/m), o que está permitido pela Legislação Brasileira (1978). Todos os amidos extraídos, com exceção do 0,4% e do ultrassom, obtiveram valores de Umd inferiores ao do amido comercial.

Sabe-se que a umidade não é o fator mais importante para preservação do produto. Com atividade de água adequada, é possível existir um produto estável, do ponto de vista de crescimento microbiano e de alterações bioquímicas, mesmo contendo umidades elevadas.

Umidade (Umd) não é a mesma coisa que Atividade de Água (Aa). Umd é a quantidade de água que está presente em uma determinada amostra sobre base seca ou úmida. A Atividade de Água é o volume total de água livre disponível que a amostra possui. A água pode estar presente em um alimento em sua forma livre ou ligada. A água *ligada* ou *combinada* é aquela que está participando de alguma reação, fortemente ligada ao substrato e mais difícil de ser removida – ela não está associada ao desenvolvimento de microrganismos, pelo contrário, ela retarda as reações químicas. A água *livre* é a responsável por favorecer o crescimento microbiológico, está fracamente ligada ao substrato, é removida mais facilmente, funciona como solvente e permite reações químicas. O valor da Aa é adimensional e varia de 0 até 1; é determinada através de termos de equilíbrio termodinâmico (resultado da relação entre a pressão de vapor da água presente na amostra pela pressão de vapor da água pura em uma determinada temperatura. Pode-se perceber que a Aa é qualitativa, enquanto a Umd é quantitativa.

Todo microrganismo possui um nível de Aa limitante para a proliferação dele nos quais podem ser visualizados através da Tabela 7.

Tabela 7 – Valore limites de Atividade de Água (Aa) para o início da proliferação de determinados tipos de microrganismos.

Aa (limitante)	Microrganismo
0,91	Bactéria Gram Negativa
0,86	Bactéria Gram Positiva
0,88	Leveduras
0,80	Produção de micotoxinas
0,70	Fungos
0,62	Leveduras osmofílicas
0,61	Bolores xerofílicos
0,60	Limite absoluto para microrganismos

Fonte: Shibata, T. M. M., *Atividade de água no controle microbiológico*, Decagon Devices LatAm. (modificado).

Se o produto tiver uma atividade de água (Aa) inferior a 0,1; ele se torna sensível à oxidação visto que ocorre a formação de radicais livres durante o processo de secagem. Com

Aa = 0,3; há uma maior prevenção. Com Aa intermediária, entre 0,55 – 0,85, a oxidação ocorre mais rápido, mesmo que o alimento possua um teor natural de umidade. Isso ocorre porque a presença de água livre neles eleva a mobilidade dos pró-oxidantes e, desta forma, acelera a velocidade de oxidação. O alimento se apresenta mais estável com Aa entre 0,2 – 0,4. Nessa região, a qualidade do alimento não é afetada pelo escurecimento não enzimático e pela oxidação de lipídios; além disso, não se faz necessário o uso de conservantes para controlar o crescimento de microrganismos (ARAÚJO, 2011).

Por intermédio da Tabela 8, podem ser observados os valores de Aa para os amidos extraídos e para o amido comercial.

Tabela 8 – Valores de Atividade de Água (Aa) dos amidos extraídos e do amido comercial.

Amido	Aa ± desvio padrão
Amido comercial	0,51 ± 0,002
EDTA	0,39 ± 0,001
Ácido Cítrico	0,42 ± 0,001
0,5%	0,51 ± 0,001
NaHSO ₃	0,58 ± 0,001
NaHSO ₃ + NaOH	0,56 ± 0,001
0,2%/48h	0,37 ± 0,006
Liofilizada 0,2%	0,43 ± 0,005
Ultrassom	0,51 ± 0,003
0,2%/16h	0,42 ± 0,004
0,4%	0,39 ± 0,002

Pode-se observar que todos os amidos obtiveram valores de Aa abaixo do limite absoluto para microrganismos. Os amidos que apresentaram Aa mais estáveis (0,2 – 0,4) foram 0,2%/48h, EDTA e 0,4%.

5.2.4 Teor de cinzas

Segundo a Legislação Brasileira (1978), o teor de cinzas permitido é de, no máximo, 0,5% (m/m). Através da Tabela 9, pode ser observado que os teores de cinzas encontrados para os amidos extraídos estão de acordo com o permitido por lei.

A amostra liofilizada foi a que obteve maior teor de resíduo mineral fixo (cinza). Possivelmente, pelo fato da liofilizada conter quantidade significativa de impurezas.

Os amidos EDTA, ácido cítrico, 0,4% e 0,2%/16h foram os que obtiveram teores de cinzas inferiores ao adquirido pelo amido comercial (marca Kimino).

Tabela 9 – Teor de cinzas para os amidos extraídos, amido comercial e amêndoa *in natura*.

Amostra	Teor de cinzas (%) \pm desvio padrão
Amido comercial	0,14 \pm 0,002
EDTA	0,12 \pm 0,006
Ácido Cítrico	0,12 \pm 0,011
0,5%	0,16 \pm 0,027
NaHSO ₃	0,19 \pm 0,002
NaHSO ₃ + NaOH	0,21 \pm 0,009
0,4%	0,09 \pm 0,005
0,2%/16h	0,13 \pm 0,010
0,2%/48h	0,17 \pm 0,010
Ultrassom	0,19 \pm 0,017
Liofilizada	0,48 \pm 0,003

5.2.5 Teor de proteína

Há diversos métodos espectrofotométricos que podem ser utilizados para a quantificação de proteína (LOWRY *et al.* 1951; BRADFORD, 1976; SMITH *et al.* 1985). O método de Bradford é considerado, por inúmeros autores, como um parâmetro altamente sensível ao nível de detecção de proteína e com poucos interferentes (ZAIA *et al.* 1998; GEORGIOU *et al.* 2008). Esta é uma técnica simples, prática e econômica de detecção e quantificação de proteínas, não possui a necessidade de aquecimento e possui grande estabilidade colorimétrica (BIOAGENCY BIOTECNOLOGIA E COM. LTDA, 2015).

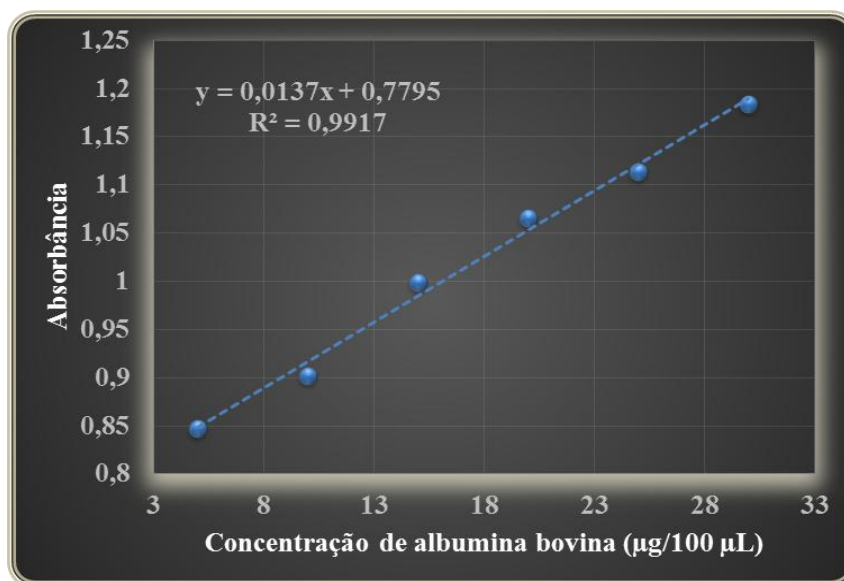
O corante Coomassie Brilliant Blue G-250, utilizado no método de Bradford, encontra-se com coloração verde e/ou azul. Isso porque ocorre uma ligação dele aos aminoácidos com grupos radicais básicos ou aromáticos de polipeptídeos – esta é a forma neutra ou forma aniônica dele. Em meio ácido, no entanto, predomina a forma protonada do corante – cor vermelho-castanho. Esta forma absorve luz em comprimento de onda de 470 nm. Quando ocorre a complexação (a conformação das interações do corante com a proteína), ocorre uma interação hidrofóbica e eletrostática e, desta forma, ocorre uma alteração no

comprimento de onda em que há absorção de luz: modifica-se para 595 nm (CHIAL e SPLITTGERBER, 1993; GEORGIOU et al., 2008).

O corante Coomassie Brilhante Blue G-250 se encontra em uma solução ácida no reagente de Bradford. Desta forma, ele se liga às proteínas. Esta interação estabiliza a forma aniônica do corante, o que provoca a mudança visível da coloração inicial castanho para tons de azul, as quais irão variar a tonalidade de acordo com a concentração de proteína presente na amostra. Pelo fato de ter ocorrido o encadeamento do corante com a proteína, a leitura no espectrômetro foi realizada a 595 nm.

A curva padrão obtida através da análise de espectrometria para a albumina bovina pode ser constatada através da Figura 25.

Figura 25 – Curva padrão de albumina bovina elaborada para a quantificação de proteínas das amostras em estudo pelo método de Bradford.



Pode-se observar, através da Figura 25, que a curva padrão obteve um coeficiente de correlação linear (R^2) igual a 0,9917, portanto, a curva padrão obteve boa linearidade. A equação da reta foi:

$$Y = 0,0137 X + 0,7795 \quad (\text{Equação 1})$$

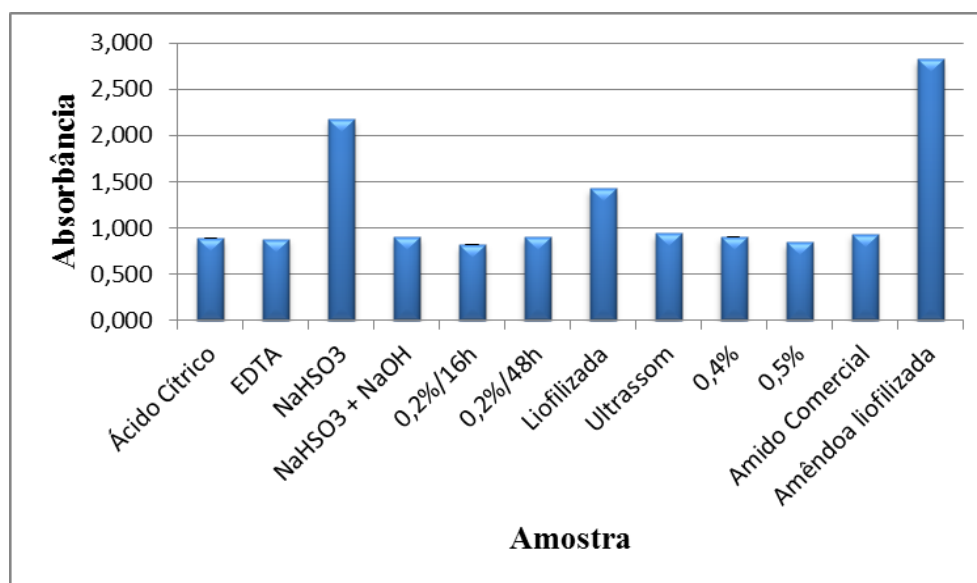
As análises de absorbância foram realizadas em quadruplicada, e a média destas com o respectivo desvio padrão, para cada tubo contendo uma concentração de albumina bovina determinada, estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10 – Média da absorbância com o desvio padrão para cada análise dos tubos contendo uma concentração de albumina bovina conhecida para a determinação da curva padrão.

Tubos	Concentração ($\mu\text{g}/100 \mu\text{L}$)	Média da Absorbância \pm Desvio Padrão
1	5	$0,846 \pm 0,001$
2	10	$0,901 \pm 0,002$
3	15	$0,999 \pm 0,001$
4	20	$1,066 \pm 0,000$
5	25	$1,114 \pm 0,002$
6	30	$1,183 \pm 0,000$

Através da Figura 26, observa-se que, como esperado, a amêndoa *in natura* obteve a maior absorbância, pois ela possui o maior nível de proteínas presente. A amostra NaHSO_3 mostrou apresentar a absorbância mais alta entre as amostras.

A Figura 26 – Absorbâncias das amostras em leitura a 595 nm.



Os teores de proteínas nas amostras de amido e na amêndoa podem ser verificados na Tabela 11.

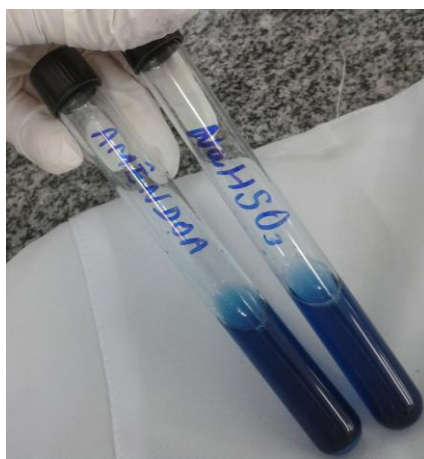
Tabela 11 – Teores de proteínas nas amostras de amido e na amêndoa de manga.

Amostra	[proteína] em % (m/m)
Ácido Cítrico	0,07
EDTA	0,06
NaHSO ₃	0,96
NaHSO ₃ + NaOH	0,07
0,2%/16h	0,02
0,2%/48h	0,08
Liofilizada	0,46
Ultrassom	0,10
0,4%	0,09
0,5%	0,04
Amido Comercial	0,10
Amêndoa liofilizada	1,46

Foi observado, através da Tabela 11, que os teores de proteínas, para todos os amidos, estão conforme o permitido pela Legislação Brasileira (1978) [máximo de 1,5% (m/m)]. Entretanto, o amido NaHSO₃ mostrou possuir um teor significativo de amido se comparado ao teor que se encontra na amêndoa (Tabela 11 e Figura 27).

Amidos com alto teor de proteína, às vezes, são inviáveis como matéria-prima para a produção de glucose ou xarope de frutose devido à ocorrência de reações de Maillard (MENDES, 2011).

Figura 27 – Comparação da cor do reagente de Bradford com o amido NaHSO₃ e com a amêndoa liofilizada.



Podem ser visualizados os tubos de ensaio com as amostras analisadas no espectrômetro através da Figura 28. As que continham maiores teores de proteínas (amêndoa e NaHSO_3), apresentaram-se com coloração mais azuladas.

Figura 28 – Tubos de ensaio contendo as amostras analisadas no espectrômetro.

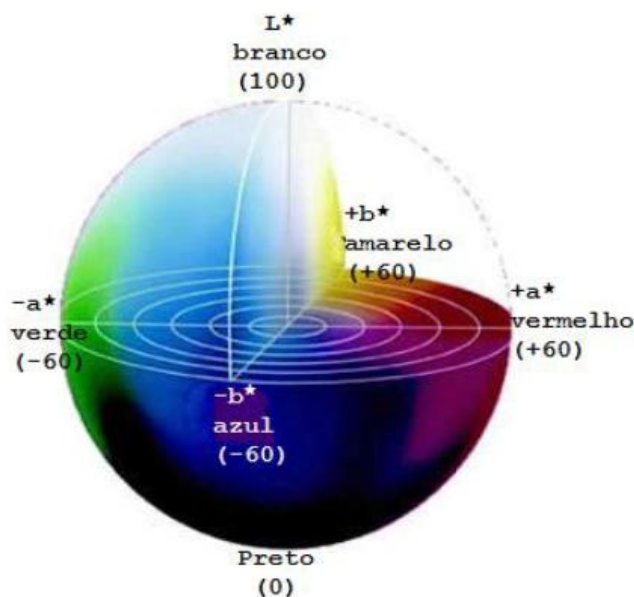


5.2.6 Análise de cor

Os resultados completos (L^* , a^* , b^* , C^* e h) podem ser visualizados no Apêndice deste trabalho. Foram utilizadas para análise, no presente estudo, as coordenadas L^* . Estas indicam a luminosidade, nas quais variam em uma escala de zero (preto) a 100 (branco) (GARCIA, 2013).

Na Figura 29, pode-se visualizar a representação das cores sólidas nos parâmetros de L^* , a^* e b^* .

Figura 29 – Representação da cor sólida no espaço L^* , a^* e b^* .



Fonte: Minolta, (1994 *apud* Garcia, 2013).

O amido comercial possui uma cor clara, tendendo ao branco. As análises de cor foram realizadas nos amidos extraídos e em uma amostra de amido comercial (marca Kimino) com o objetivo de comparar o parâmetro L^* entre as amostras.

O primeiro critério a ser analisado na aceitação ou na rejeição de um produto alimentício pelo consumidor é a cor. Se a cor dele não for atraente, dificilmente será ingerido ou provado. Com o intuito de comparar a luminosidade dos amidos extraídos, foram realizadas análises de cor para os materiais obtidos e para o amido comercial.

Segundo Garcia (2013), produtos com valores de L^* superiores a 76 indicam alto índice de luminosidade. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros de luminosidade (L*) para os amidos.

Amido	Parâmetro L*
0,4%	63,17
EDTA	66,42
Ácido Cítrico	66,02
0,5%	67,85
NaHSO ₃	70,05
NaHSO ₃ + NaOH	78,14
0,2%/16h	67,86
0,2%/48h	80,45
Liofilizada	73,06
Ultrassom	78,73
Amido Comercial	91,67

Percebe-se, portanto, que os amidos NaHSO₃ + NaOH, 0,2%/48h e ultrassom apresentaram alto índice de luminosidade (>76). O amido que apresentou o parâmetro L* mais próximo do L* do amido comercial foi o 0,2%/48h; sendo 80,45 para este, e 91,67 para aquele.

5.2.7 Difração de raios X (DRX)

Segundo Damager *et. al.* (2010), o amido possui estruturas polimórficas cristalinas que são estudadas por difração de raios X (DRX). A análise de DRX foi realizada com o objetivo de distinguir o tipo de cristalinidade do amido que, de acordo com a literatura, para os grânulos de amido, denominam-se A, B e C e irá variar conforme a fonte botânica dele (CEREDA, 2001). Esses padrões de cristalinidade irão se diferenciar por várias razões como o comprimento das cadeias de amilopectina, da densidade de empacotamento dentro dos grânulos e também da presença de água (SAKJILATA; SINGHAL. KULKAMI, 2006).

Na estrutura do **tipo A**, as moléculas de amilopectina se encontram densamente empacotadas e resultam em alta cristalinidade (CORDENUNSI, LAJOLO; MENEZES, 2006). Segundo Figueiredo (2012), elas apresentam difratogramas com picos de intensidade de refração para os ângulos a 2°, 15°, 17°, 18° e 23°. Esse tipo de cristalinidade é encontrado, principalmente, em amido de cereais.

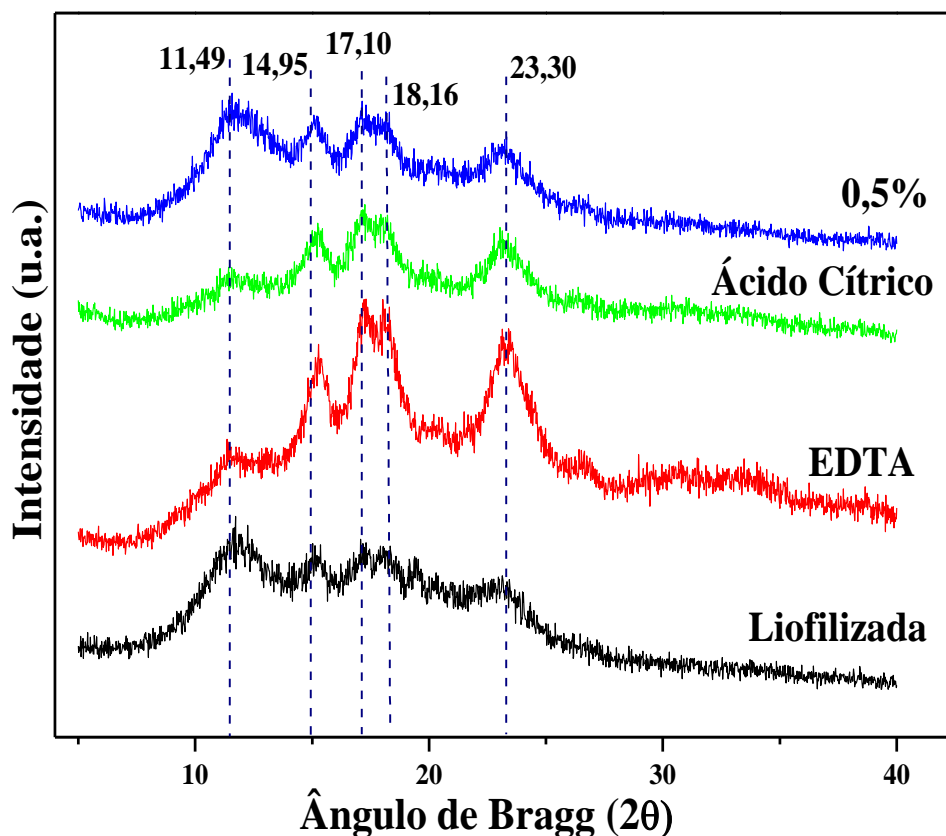
A estrutura do **tipo B** apresenta um espaçamento entre o arranjo hexagonal da dupla hélice maior comparado ao do tipo A; no centro dela, há uma coluna de moléculas de água. Elas apresentam difratogramas com picos de intensidade de refração para os ângulos a 2°, 5°,

6°, 15°, 17°, 22° e 23°. Esse tipo de cristalinidade é encontrado, principalmente, em amido extraído de tubérculos.

A estrutura do **tipo C** se apresenta em uma forma polimórfica - uma híbrida entre as dos tipos A e B. Esse tipo de cristalinidade é típico dos provenientes de raízes e de sementes (SOEST; VLIEGENTHART, 1997).

Os difratogramas dos amidos extraídos neste trabalho com os codinomes: Liofilizada, Ácido Cítrico, EDTA e 0,5%, podem ser observadas na Figura 30.

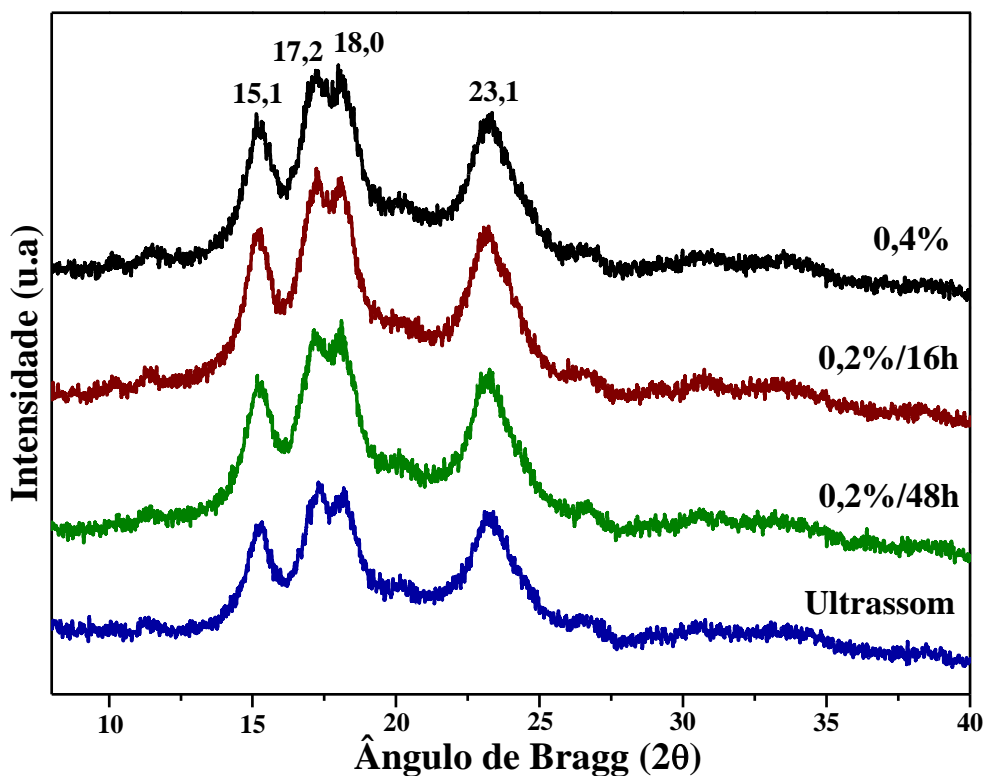
Figura 30 – Difração de raios X para os amidos de codinomes 0,5%, Ácido Cítrico, EDTA e Liofilizada.



Os perfis dos difratogramas para o 0,5%, o Ácido Cítrico e o EDTA apresentaram padrões de cristalinidade característicos ao tipo A. A Liofilizada adquiriu suave semelhança ao tipo A, contudo não obteve picos característicos de cristalinidade bem definidos; possivelmente, por conter grande quantidade de impurezas.

Os difratogramas dos amidos extraídos neste trabalho, com os codinomes: 0,4%; 0,2%/16h; 0,2%/48h e ultrassom podem ser observados na Figura 31. Não foram realizadas DRX para os amidos NaHSO_3 e $\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH}$.

Figura 31 – Difração de raios X para os amidos de codinomes 0,4%; 0,2%/16h; 0,2%/48h e ultrassom.



Através da Figura 31, verificam-se picos de difração característicos do tipo A. O padrão tipo A ocorre, frequentemente, em cereais e é descrito quando a organização das duplas hélices das macromoléculas de amilopectina está na forma monoclinica altamente condensada e cristalina (ELIASSON, 2004). Sandhu e Lim (2008) e Figueiredo (2012) obtiveram, também, uma cristalinidade do tipo A para o amido obtido de cotilédones de manga.

5.2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Segundo Ellis *et al.* (1998) e Freitas *et al.* (2002), a micrografia do amido fornece informações a respeito da origem dele, o que contribui para a caracterização do material. Os tipos de grânulos (tamanhos e formas) diferem a respeito das propriedades químicas e físicas deles nos quais podem apresentar diferentes usos finais.

Pode-se fazer uso de grânulos pequenos na substituição de gorduras Lim *et al.* (2003 *apud* YONEMOTO; CALORI-DOMINGUES; FRANCO, 2007). Os grânulos grandes podem

ser direcionados na manufatura de filmes plásticos biodegradáveis (NACHTERGAELE; NUFFEL, 2003 *apud* YONEMOTO; CALORI-DOMINGUES; FRANCO, 2007).

Podem ser visualizadas, através da Tabela 13, as médias dos diâmetros de grânulos, as variações de tamanhos de diâmetros nas amostras de amidos extraídos através das metodologias deste trabalho como também para o amido comercial (marca Kimino).

Tabela 13 – Variação e média de diâmetro dos grânulos dos amidos extraídos e do amido comercial.

Amido	Variação de Diâmetro (μm)	Diâmetro médio (μm)
NaHSO₃	4,5 - 20,5	10,2
NaHSO₃ + NaOH	9,5 - 17,0	12,6
0,2%/16h	2,5 - 20,0	11,2
0,2%/48h	7,5 - 20,5	13,2
0,4%	9,0 - 17,0	12,6
0,5%	7,0 - 19,5	12,6
Ultrassom	7,5 - 18,5	12,6
Liofilizada	7,5 - 15	11,4
Ácido Cítrico	3,0 - 15,5	8,9
EDTA	5,5 - 11,5	7,9
Amido Comercial	6,6 - 15,5	10,4

Observa-se que a média de diâmetro de grânulos para todos os amidos foi acima de 10 μm , desta forma, considera-se que todos obtiveram grânulos grandes - com exceção do Ácido Cítrico e EDTA (YONEMOTO; CALORI-DOMINGUES; FRANCO, 2007). Os únicos amidos que apresentaram tamanho médio de grânulos abaixo de 10 μm foram o ácido cítrico e o EDTA. O tamanho dos grânulos é um fator muito importante a ser considerado em uma amostra. Grânulos grandes possuem a probabilidade menor de absorver água comparada a grânulos pequenos (nos quais possuem uma maior área superficial). Isso os torna ideais para a utilização na manufatura de filmes plásticos biodegradáveis (NACHTERGAELE; NUFFEL, 2003 *apud* YONEMOTO; CALORI-DOMINGUES; FRANCO, 2007). O amido que adquiriu maior diâmetro médio de grânulos foi o 0,2%/48h (diâmetro médio de 13,2 μm).

As micrografias dos amidos podem ser visualizadas nas Tabelas 14, 15 e 16. Todos os amidos extraídos apresentaram formato irregular com predominância de formatos esféricos a elipsoidais com tamanhos diferenciados. Foram observados por Silva *et. al.* (2013),

Figueiredo (2012) e Kaur *et al.* (2004), tamanhos variados com formatos oval e elíptico para os amidos extraídos de amêndoas de manga.

Verifica-se que houve alto teor de sujidade na superfície do amido extraído através dos métodos NaHSO_3 e liofilizada. Isso mostra que esses processos de extração não produziram um amido limpo, puro, diferentemente dos demais.

Tabela 14 – Micrografias observadas em MEV (ampliação de 1000x e 2000x) dos grânulos de amido extraídos através dos métodos utilizando NaHSO_3 , $\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH}$, 0,2%/16h e 0,2%/48h.

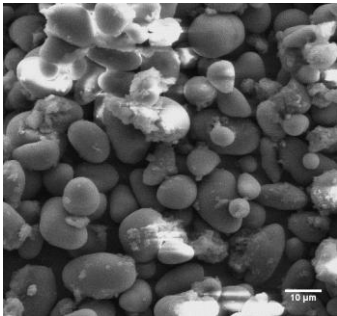
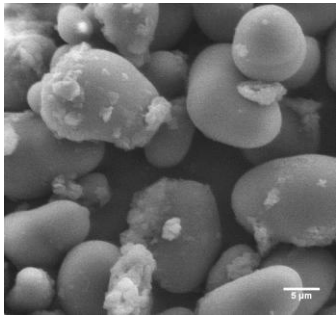
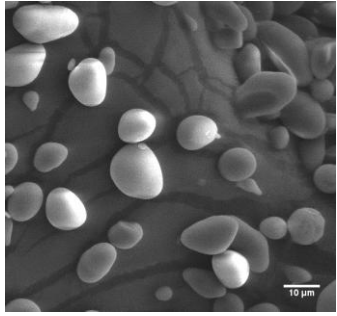
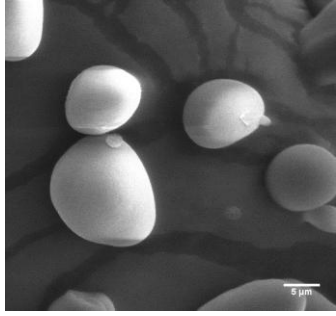
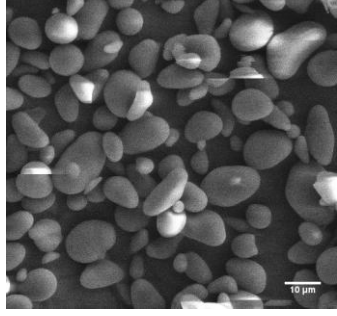
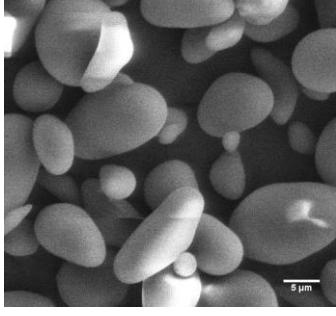
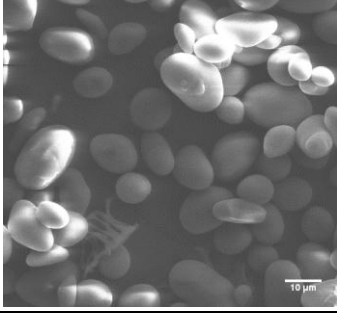
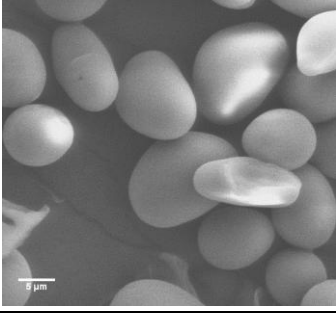
Anido	Microscopia (1000x)	Microscopia (2000x)
NaHSO_3		
$\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH}$		
0,2%/16h		
0,2%/48h		

Tabela 15 – Micrografias observadas em MEV (ampliação de 1000x e 2000x) dos grânulos de amido extraídos de codinomes Ácido cítrico, EDTA e liofilizada; e do amido comercial.

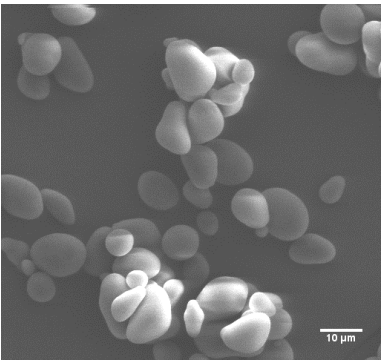
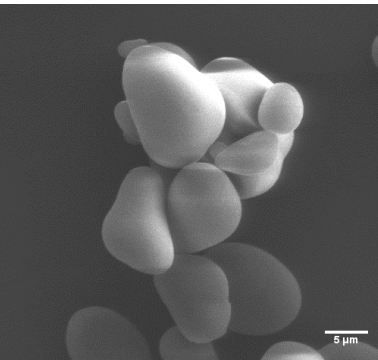
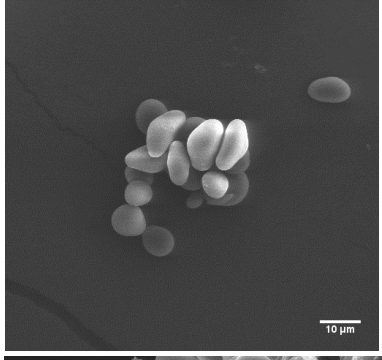
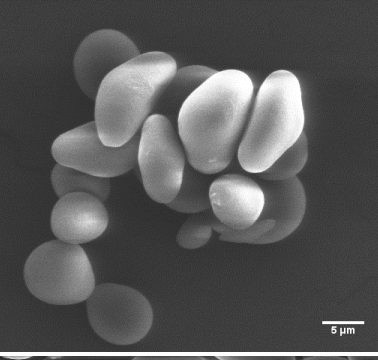
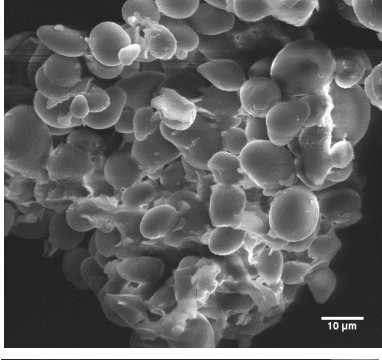
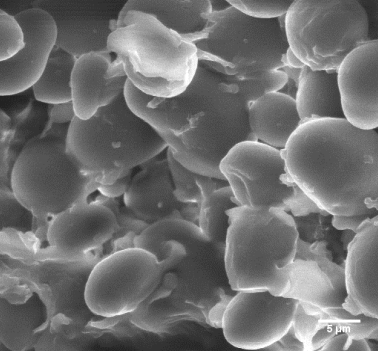
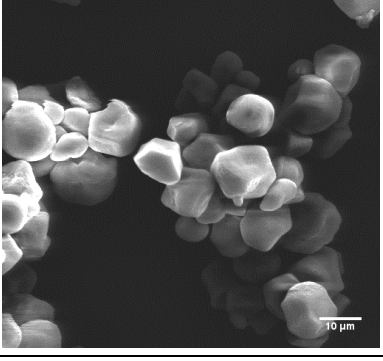
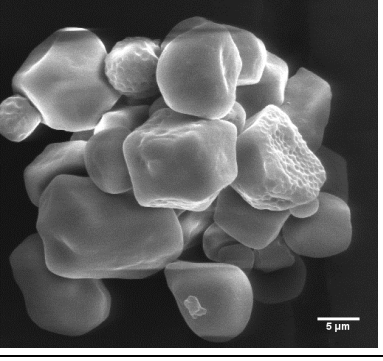
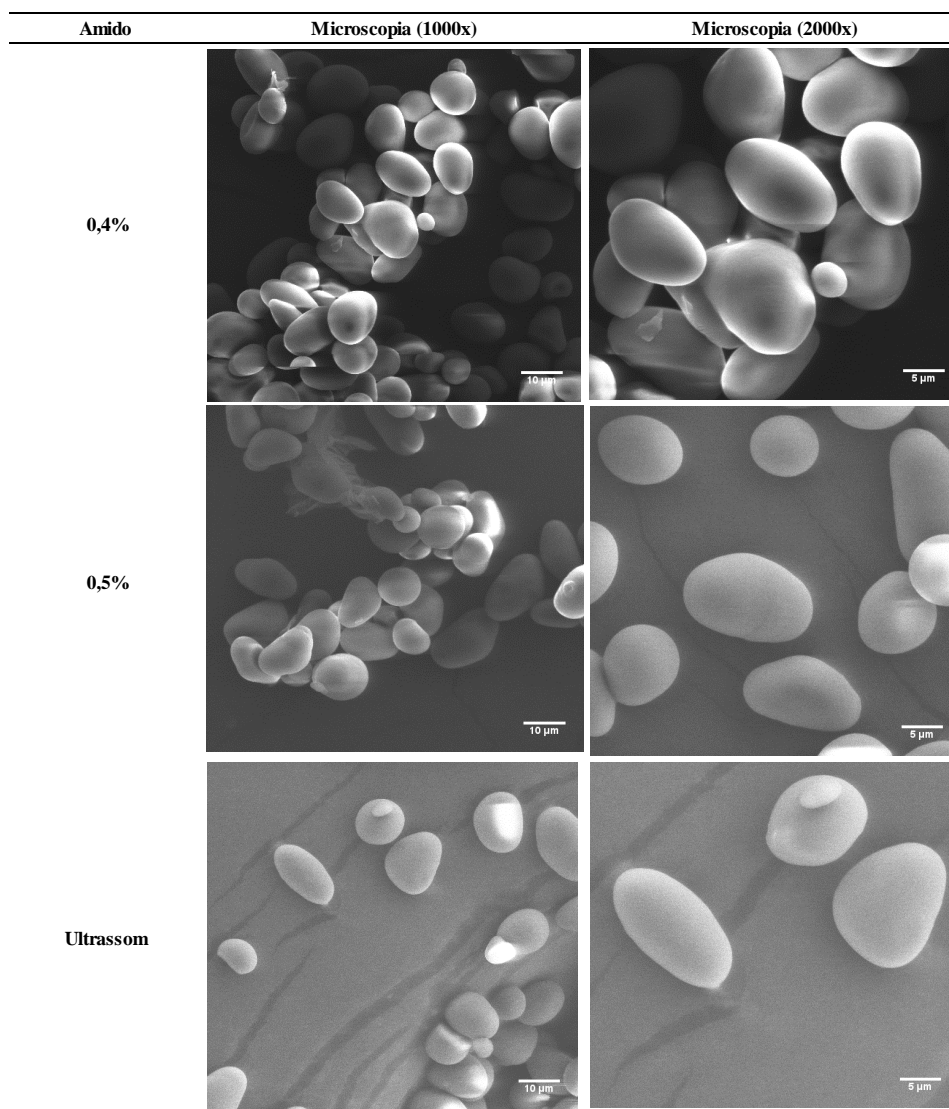
Amido	Microscopia (1000x)	Microscopia (2000x)
Ácido Cítrico		
EDTA		
Liofilizada		
Amido Comercial		

Tabela 16 – Micrografias observadas em MEV (ampliação de 1000x e 2000x) dos grânulos de amido extraídos através dos métodos utilizando 0,4%; 0,5% e ultrassom.



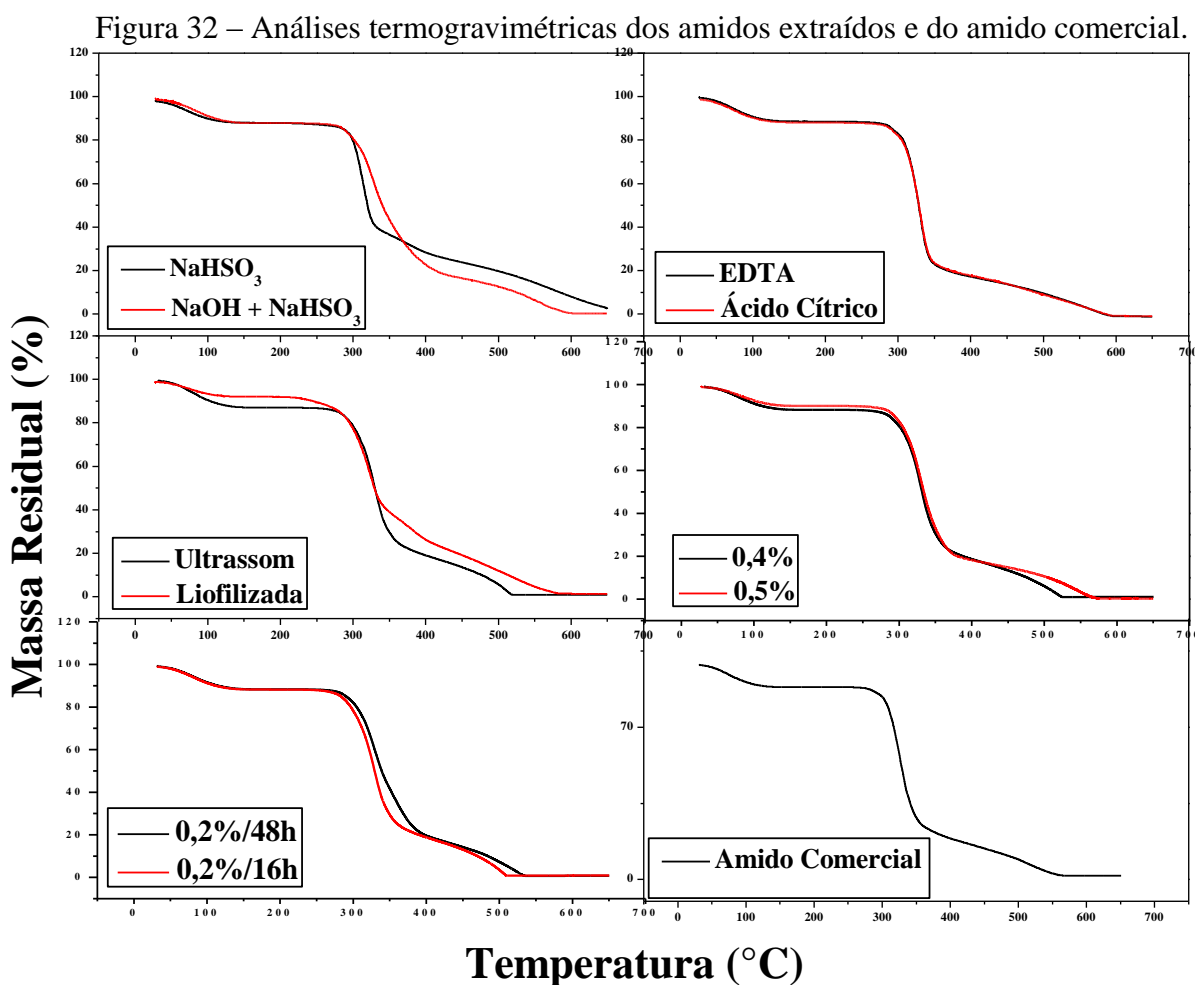
O tamanho e a forma dos grânulos de amido podem variar de acordo com espécies de plantas e maturação (LEONEL; CEREDA, 2002). Pode-se verificar, através da Tabela 15, que os grânulos do amido comercial apresentam formas poliédricas, diferentemente do amido de manga (formas ovais e elípticas).

Através das micrografias observadas em MEV, pode-se verificar que não houve rupturas ou ranhuras nos amidos extraídos. Esta característica é vantajosa para a maioria das aplicações voltadas ao amido, pois grânulos com rupturas ou ranhuras possuem uma área superficial de contato maior, o que pode conferir a eles uma absorção mais elevada de umidade.

5.2.9 Análise termogravimétrica (TG)

A curva termogravimétrica (TG) fornece, graficamente, degraus correspondentes às variações de massa em função do tempo e/ou temperatura. No caso das amostras de amido, foram realizadas em função da temperatura.

Através da Figura 32, podem ser visualizadas as análises termogravimétricas para todas as amostras de amidos extraídos e para o amido comercial (marca Kimino).



A termogravimetria permite conhecer, detalhadamente, as alterações que o aquecimento pode causar na massa das substâncias e quando sofrem processos de decomposição; permitindo, desta forma, conhecer a estabilidade térmica da amostra. A termogravimetria é um método quantitativo, dado que a variação de massa pode ser calculada. O intervalo de temperatura onde esta variação de massa ocorre, todavia, é qualitativo, haja vista que este parâmetro depende de fatores instrumentais e de características da amostra.

O primeiro evento, visualizado no TG de todas as amostras, refere-se à eliminação de água absorvida pelo material. O segundo evento relaciona-se à decomposição do amido. Um pequeno ombro, no entanto, após o segundo evento, foi observado. Possivelmente, ele indica uma perda de massa relacionada a alguma impureza que se encontra presente e que não foi retirada pela metodologia de extração proposta. Percebe-se que o ombro mais largo, após o segundo evento de perda de massa, foram para as amostras liofilizada e NaHSO_3 , o que expressa que estas, portanto, possuíram o maior teor de impurezas que foram decompostas neste evento.

6 CONCLUSÃO

Conclui-se que as metodologias de extração de amido provindas de resíduos da agroindustrialização da manga foram eficientes (com exceção das de codinomes NaHSO_3 e liofilizada), pois apresentaram características conforme o exigido pela Legislação Brasileira; sabendo-se, no entanto, que faz-se importante conhecer os teores de amilose e de amilopectina nas amostras.

Os amidos que obtiveram rendimentos de extração mais altos foram o 0,4%, com 43,60%; o 0,5%, com 36,15%; o 0,2%/48h, com 34,02% e o ultrassom, com 33,73% de rendimento (em matéria seca).

A amostra que apresentou menor teor de umidade foi a 0,2%/48h, a qual obteve 9,91%. Os amidos que atingiram os valores mais estáveis para Atividade de Água em alimentos foram o 0,2%/48h (0,37) e o 0,4% (0,39). A amostra que apresentou o menor teor de cinzas foi a 0,4%. Os amidos que mostraram alto índice de luminosidade (L^*) foram 0,2%/48h, ultrassom e $\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH}$.

Foi possível observar, através de MEV, que os amidos NaHSO_3 e liofilizada obtiveram sujidades presentes nas quais, desta forma, reduziram a pureza deles; também foram evidenciados formatos esféricos a elipsoidais para todos os grânulos de amido extraídos como também a ausência de rupturas ou ranhuras nos grânulos. A amostra que obteve maior diâmetro médio de grânulos foi o 0,2%/48h (13,2 μm).

A DRX realizada apontou para amidos com padrão do tipo A, o mesmo encontrado na maioria dos cereais. A curva de TG mostrou que os amidos NaHSO_3 e liofilizada foram os que obtiveram as maiores perdas de massa entre 340-575 $^{\circ}\text{C}$; o que confere possuir um valor mais elevado de impurezas nelas as quais não foram erradicadas no processo de extração.

Os amidos 0,2%/48h e 0,4%, portanto, alcançaram características ideais para uma possível aplicação em filmes plásticos biodegradáveis. Em relação ao 0,4%, o amido 0,2%/48h possui a vantagem de dispor de um processo de extração menos dispendioso, visto que foi necessária uma quantidade inferior de reagente (metabissulfito de sódio) para a extração deste.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática**. 5. ed. Viçosa: UFV, 2011.

AZEREDO, Henriette Monteiro Cordeiro de. **Fundamentos de estabilidade de alimentos**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2004. 195 p.

BASTOS, D.C. **Estudo da redução da hidrofiliidade de filmes biodegradáveis de amido de milho termoplástico com e sem reforço de fibra de bananeira através do tratamento por plasma de SF₆**. Rio de Janeiro, 2010. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BERK, Z. **Braverman's introduction to the biochemistry of foods**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 1976. 315p.

BERTOLINI, Andréa Curiacos. **Starches: characterization, properties, and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2010.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. 2 ed. São Paulo: livraria varela, 1995.

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

BRADFORD, M. M. A Rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye Binding. **Analytical Biochemistry**, New York, v. 72, p. 248-254, 1976.

CAI, C.; CAI, J.; ZHAO, L.; WEI C. *In situ* Gelatinization of starch using hot stage microscopy. **Food Sci. Biotechnol.** 23(1): 15-22, 2014.

CEREDA, M. P. **Agricultura: tuberosas amiláceas latino-americanas**. Sao Paulo: Fundação Cargill, v. 3, cap. 5, p. 83-99, 2002.

CEREDA, M. P. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. Campinas: Fundação Cargill, 2003. v.3, 711p.

CEREDA, Marney Pascoli. **Amidos Modificados**. Bol. SBCTA. n. 30, v. 1, p. 31-36, 1996.

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

Ciência Tecnologia de Alimentos. v. 26, n. 4, p. 936-943, 2006.

CORDEIRO, Edna Maria Silva. **Biocompósitos poliméricos obtidos a partir da fração lignocelulósica e amilácea do caroço de manga (*Mangifera indica*) Tommy Atkins**. 2013.

129 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

CORDENUNSI, B. R.; LAJOLO, F. M.; MENEZES, E. W. Utilização de novas técnicas de microscopia na caracterização do amido. **Carboidratos em Alimentos Regionales Iberoamericanos**. Editora da USP, São Paulo, p.646, 2006.

CORRADINI, E.; LOTTI, Celso; MEDEIROS, E.S. de; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 15, nº 4, p. 268-273, 2005.

COSTA, J.G.; SANTOS, C. A. F. **Cultivo da Mangueira**. Sistema de Produção II: EMBRAPA Semi-Árido. Versão eletrônica, 2004. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Manga/CultivodaMangueira/cultivares.htm>>. Acesso: 19/06/2015.

DANIEL, A. P.; BOCHI, V. C.; STEFFENS, C.; SILVA, L. P.; EMANUELLI, T. DENARDIN, C.C.; SILVA, L.P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com developmental stages and characteristics of roots and starch of *Phachyrhizus ahipa*. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v 62, n 6, p. 528-533, 2005.

ELIASSEN, A. C. **Starch in food – Structure, function and applications**. New York; Boca Raton, CRC Press. 2004.

FENNEMA, Owen R.; PARKIN, Kirk L.; DAMODARAN, Srinivasan. **Química de alimentos de Fennema**. 4.ed. São Paulo: Artmed, 2010. 900p.

FERREIRA, Adriane de Medeiros. **Estudo de composições de amido termoplástico: extrusão reativa e nanocompósitos com microfibrilas de celulose**. 2011. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.

FIGUEIREDO, Gabriela Ibiapina. **Extração e caracterização do amido do cotilédono da manga *Tommy Atkins***. 2012. 55 f. Monografia (Bacharelado em Química com Habilitação em Industrial) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S. **Propriedades gerais do amido**. Vol 1, 224p. São Paulo: Fundação Cargil, 2001.

FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S. **Propriedades gerais do amido**. Sao Paulo: Fundação Cargil, 2001. v 1, 224p.

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

GARCIA, Emerson Loli. **Composição dos tubérculos, extração e caracterização de amidos de diferentes cultivares de batata**. 2013. 82 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2013.

GEORGIU, C. D.; GRINTZALIS, K.; ZERVOUDAKIS, G.; PAPAPOSTOLOU, I. Mechanism of coomassie brilliant blue G-250 binding to proteins: a hydrophobic assay for nanogram quantities of proteins. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, New York, v. 391, p. 391-403, 2008.

GOMES, Anida Maria Moraes. **Preparação, caracterização e avaliação da biodegradabilidade de blendas de amido/quitosana/PVA**. 2008. Tese (Doutorado em Química Inorgânica), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

GOMES, Anida Maria Moraes. **Preparação, caracterização e avaliação da biodegradabilidade de blendas de amido/quitosana/PVA**. 2008. 175 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

GUILBOT, A.; MERCIER, C. Starch. In: ASPINALL, G. O. The Polisacchides. **New York: Academic Press**. V 3, 1985.

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.

IZIDORO, D. R. **Influência do pré-tratamento com ultra-som e da secagem nas propriedades químicas, físicas e funcionais do amido de banana verde**. 2011. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

KAUR, A.; SINGH, N.; EZEKIEL, R.; GURAYA, H. S. Physicochemical, thermal and pasting properties of starches separated from different potato cultivars grown at different locations. **Food Chemistry**. v. 101, p. 643- 651, 2006.

KAUR, M.; SINGH, N.; SANDHU, K. S.; GURAYA, H. S. Physico-chemical, morphological, thermal, and rheological properties of starches separated from kernels of some Indian mango cultivars (*Mangifera indica* L.). **Food Chemistry**. v 85, p. 131–140, 2004.

LEHNINGER, A.L.; NELSON, D.L.; COX, M.M. **Princípios de Bioquímica**. 2. ed. São Paulo: Sarvier, 2000. 839p.

LEHNINGER, Albert Lester; NELSON, David L.; COX, Michael M. **Princípios de Bioquímica** 3. ed. São Paulo: 1999.

LEONEL, M.; FERRARI, T.B.; SARMENTO, S.B.S.; OLIVEIRA, M.A. Planting time, LIM, S. et al. Effect of starch granule size on physical properties of starch-filled polyethylene film. **Biotechnol. Prog.** v. 8, n. 1, p. 51-57, 1992.

Lima, F. F. & Andrade, C. T. - **Ultrason. Sonochem.**, 17, p.637 (2010).

LIMA, F. P. N.; SANTOS, C. A. F.; COSTA, J. G. da. **Cultivo da mangueira**. EMBRAPA SEMIÁRIDO, Versão eletrônica, 2010. Visualizado em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Manga/CultivodaMangueira_2ed/cultivares.htm#tommy_atkins>. Acesso em 14/06/2015.

LOURDIN, N. *et al.* “Polymères biodégradables: mise en ceuvre et proprietes de l’amidon”, **Caoutchoucs et Plastiques**, v. 780, 1999.

LOURENÇO, E.J. **Tópicos de proteínas de alimentos**. 1.ed. Jaboticabal: Funep, 2000. 344p.

LOWRY, O. H.; NIRA, J.; ROSENBROUGH, A.; FARR, L.; RANDALL, R. J. Protein measurement with the folin-phenol reagent. **Journal of Biological Chemistry**, Bethesda, v. 193, p. 265-276, 1951.

MAFEZOLI, Jair. **Química Têxtil: teoria e prática**. - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

MENDES, Marianne, Louise Marinho. **Caracterização para fins industriais dos amidos nativo e modificados extraídos de amêndoas de sementes de manga, variedade “Tommy Atkins”**. 2011. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento (MAPA). **Cadeia produtiva de frutas**. Série agronegócios. V. 7. 2007.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Produção integrada no Brasil: agropecuária sustentável: alimentos seguros**. Secretaria de desenvolvimento agropecuário e cooperativismo, Brasília, 2009, p. 627-640.

Morisson, W. R. & Laignelet, B. - J. Cereal Sci., **1**, p.9 (1983).

NACHTERGAELE, W.; VAN NUFFEL, J. Starch as stilt material in carbonless copy paper – New developments. **Starch/Starke**, v. 41, n. 10, p. 386-392, 1989.

OETTERER, M; REGITANO-D’ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. São Paulo: Manole, 2006.

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

propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v.39, n.3, p. 123-132, 2009.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2007.

Sajilata, M. G.; Singhal, R. S. & Kulkarni, P. R. - **Compr. Rev. Food Sci. Food Safety**., 5, p.1, 2006.

SANDHU, K. S.; LIM, S. T. Structural characteristics and in vitro digestibility of Mango kernel starches (*Mangifera indica* L.). **Food Chem**, v. 107. p. 92–97, 2008.

SANTOS, Adriana Pereira dos. **Extração e caracterização do amido do fruto-do-lobo (*Solanum lycocarpum* St. Hil) e elaboração de filmes biodegradáveis**. 2009. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) – Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2009.

SANTOS, L. S.; BONOMO, R. C. F.; FONTAM, R. da C. I.; BONOMO, P.; LEITE, C. X. dos S.; SANTOS, D. O. dos. Efeito dos métodos de extração na composição, rendimento e propriedade das pasta do amido obtido da semente de jaca. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, V.15, n. 3, p. 255-261, 2013.

Shibata, T. M. M., *Atividade de água no controle microbiológico*, Decagon Devices LatAm.

SILVA, Renata. J da; STEPHAN, Marília P.; TEIXEIRA, Kátia R. dos S. Interferência na quantificação de proteínas em cultura de *Gluconacetobacter diazotrophicus* em meio semi-sólido contendo glicose. Comunicado técnico, 121, **Embrapa Agrobiologia**. Seropédica, RJ, 2009.

SIMÃO, S. **Tratado de Fruticultura**. FEALQ: Piracicaba, 1998.

SINGH, N.; SANDHU, K.S.; KAUR M. Characterization of starches separated from Indian chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars. **Journal of Food Eng.** 63(4): 441- 449, 2004.

SMITH, P. K.; KROHN, R. I.; HERMANSON, G. H.; MALLIA, A. K.; GARTNER, F. H.; PROVENZANO, M. D.; FUJIMOTO, E. K.; GOIKE, N. M.; OLSON, B. J.; KLENK, D. K. Measurement of protein using bicinchoninic acid. **Analytical Biochemistry**, New York, v. 150, p. 76-85, 1985.

SOLOMONS, T.W.G. **Química Orgânica**, v.2. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. p. 354 - 496.

SOUZA, K. A. de F. D. de; NEVES, V. A. Pesquisa de polissacarídeos: reação com o iodo. Visualizado em

<http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/praticas_ch/teste_amido.htm>, acessado em 19/06/2015.

SUSLICK, K. S. Kirk-othmer encyclopdedia of chemical technology. 4º Ed. **J. Wiley & Sons: New York**, Vol. 26, p. 517-541, 1998.

Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**. v. 36, n. 6, p. 534-544, 1959.

TACO. **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos**. Universidade Estadual de Campinas. 2ed. Campinas. 2006.

THIRÉ, R. M. S. M.; SIMÃO, R. A.; ARAÚJO P. J. G.; ACHETE, C.A.; ANDRADE C. T. Redução da hidrofiliçidade de filmes biodegradáveis à base de amido por meio de polimerização por plasma. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 4(1): p. 57-62. 2004.

VAN SOEST, J. J. G & VLIEGENTHART, J. F. G. - **Tibtech**, 15, p.208, 1997.

VASQUES, Caroline Teixeira. **Preparação e caracterização de filmes poliméricos a base de amido de milho e polipirrol para aplicação como biomaterial**. 2007. 140 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

VIEIRA, P. **Caracterização dos resíduos da manga (*Mangifera indica* L.) e efeitos sobre o desempenho e os parâmetros bioquímicos em frangos de corte.** Dissertação (Mestrado em Bioquímica agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

Visualizado em <<http://aqualab.decagon.com.br/assets/webinarMicrobiologia.pdf>>. Acesso em 19/06/2015.

XIAOFEI, M., JIUGAO, Y. The effects of plasticizers containing amide groups on the properties of thermoplastic starch. **Starch/ Stärke**, v.56, n.11, p. 545-551, 2004.

YONEMOTO, P. G.; CALORI-DOMINGUES, M. A.; FRANCO, C. M. L. Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**. Campinas. 27(4): 761-771, 2007

ZAIA, D. A. M.; ZAIA, C. T. B. V.; LICHTIG, J. Determinação de proteínas totais via espectrofotometria: vantagens e desvantagens dos métodos existentes. **Química Nova**, São Paulo, v.21, n. 6, p. 787-793, 1998.

ZAIA, D.A.; ZAIA, C.B.V. Determinação de proteínas via espectrofotometria: vantagens e desvantagens dos métodos existentes. **Química Nova**, v.21(6), p.787 - 793, 1998.

ZAIA, Dimas A. M.; ZAIA, Cássia T. B. V.; LICHTIG, Jaim. Determinação de proteínas totais via espectrofotometria: vantagens e desvantagens dos métodos existentes. **Química Nova**, 21(6), 1998.

Zobel, H. F. - “X-ray analysis of starch granules” in: Methods in carbohydrates chemistry, p.109-143, **Academic Press**, New York, 1964.

ZOBEL, H. F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. **Starch/Stärke**, v. 40, n. 2, p. 44-50, 1998.

