



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE**  
**ALIMENTOS**

**LUCIANA GAMA DE MENDONÇA**

**CONTRIBUIÇÃO DO CORANTE AMARELO DE TARTRAZINA COMO AGENTE**  
**MODIFICADOR DA ESTRUTURA DO AMIDO DE MILHO**

**FORTALEZA**

**2017**

LUCIANA GAMA DE MENDONÇA

CONTRIBUIÇÃO DO CORANTE AMARELO DE TARTRAZINA COMO AGENTE  
MODIFICADOR DA ESTRUTURA DO AMIDO DE MILHO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Claudio Ernani Mendes da Silva.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- M495c Mendonça, Luciana Gama de.  
Contribuição do corante amarelo de tartrazina como agente modificador da estrutura do amido de milho /  
Luciana Gama de Mendonça. – 2017.  
68 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Fortaleza, 2017.  
Orientação: Prof. Dr. Claudio Ernani Mendes da Silva.
1. Amido modificado. 2. Capacidade de expansão. 3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV). 4.  
Espectrofotometria de infravermelho. 5. Retrogradação do amido. I. Título.

CDD 664

---

LUCIANA GAMA DE MENDONÇA

CONTRIBUIÇÃO DO CORANTE AMARELO DE TARTRAZINA COMO AGENTE  
MODIFICADOR DA ESTRUTURA DO AMIDO DE MILHO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Aprovada em: 30/01/2017.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Claudio Ernani Mendes da Silva (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Rafael Audino Zambelli  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>a</sup>. Stella Regina Arcanjo Medeiros  
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Aos meus pais Luiz e Cosma, à minha irmã Natália e sua família Samuel, Sofia e Arthur, pela motivação a cada momento dessa trajetória. Deus.

## AGRADECIMENTOS

Deus em sua bondade veio me ofertar capacidade para seguir nessa jornada e a Ele rendo graças por tamanho amor e misericórdia que são para sempre.

À minha família, que, em meio a todas as nossas batalhas, estivemos sempre juntos para vencer cada etapa e agradeço a Deus por nos ter permitido saborear as vitórias juntos. Meus pais, Luiz e Cosma, que com seu exemplo de fé, força e perseverança sempre foram o grande motivo para seguir em frente. Assim, agradeço por todo amor, dedicação e abdicção. E a minha irmã Natália, que sempre está ao meu lado me motivando nos dias difíceis e sendo feliz nos dias das conquistas, além disso, agradeço por todos os momentos de escuta terapêutica. Ao meu cunhado Samuel que sempre traz apoio e momentos de descontração. A minha sobrinha Sofia, que mesmo tão pequenininha já começou a ter contato com esse mundo acadêmico e com a ausência da titia para construir esse trabalho.

Ao professor Claudio Ernani, pela orientação e pelos momentos de descontração. A ideia de sempre tentar responder aos questionamentos inerentes as indústrias, dá ao trabalho um impulso maior e uma necessidade de atingir resultados com maior brevidade. Além da sua vocação investigativa que o torna uma pessoa excêntrica, pois busca caminhos mais complexos e tendo como meta alcançar grandes resultados. Agradeço por confiar a mim uma de suas ideias grandes.

Ao professor Rafael Zambelli, que além de suas contribuições durante o processo de desenvolvimento desta produção, foi um amigo ao qual agradeço pelos momentos de escuta, conselhos e pela fraternidade construída no período do mestrado. É uma grata satisfação ver no colega de graduação o professor dedicado de hoje. Além disso, a vida nos deu a oportunidade de construir um laço de amizade inimaginável e o coleguismo tornou-se amizade.

À professora Stella Arcanjo, pelas contribuições e parceria para execução desta obra. Por todos os momentos que com sua experiência me indicou alguns caminhos para explorar. Agradeço pelos conselhos e toda colaboração.

Desse modo, agradeço a cada professor que fez parte desse processo, seja ministrando uma disciplina seja abrindo as portas dos seus laboratórios e sendo os parceiros que precisei para o trabalho ser desenvolvido da melhor forma possível.

Aos meus amigos Alyne, Andrêssa, Cristiano, Evellhyn, Luan Ícaro, Marina, Monalisa Mendes, Monalisa Pontes, Sara, Rafaela e Romano por todo carinho e parceria.

À família “Cereais”, que foi oásis em meio a alguns desertos. De forma especial, agradeço à Rejane pelo carinho e amizade gerada durante esta etapa, assim reconheço tudo que fez por mim, inclusive o seu carinho maternal que se tornou muito importante na minha vida.

Ao Augusto, que sempre esteve disponível a contribuir e colaborar com o trabalho de todos no Laboratório de Cereais. Por ser o nosso senhor conserta tudo e nos instiga a buscar solução ao invés de pararmos nas limitações e obstáculos.

Ao Marcos Leão, que sempre foi disponível a colaborar no desenvolvimento desta empreitada, pela amizade, pelo carinho e cuidado. Uma amizade que é presente de Deus. As palavras não são suficientes para expressar tudo que ele representa, pois nos momentos de pior bloqueio na escrita a sua presença vinha com tranquilidade e inspirava a voltar a escrever.

À Samuel Veloso pela disponibilidade em realizar algumas análises em parceria, o que contribuiu para tornar esse trabalho mais completo e por toda ajuda produção.

Aos meus colegas de turma Amanda, Brena, Fabrínio, Francisca, Jaiana, Jakson, Laiana, Livânia, Leiliane, Lívia, Luan Costa, Neliane, Paulo, Samara, Talita, pela alegria de estarmos juntos.

Em especial, agradeço ao meu amigo Jovan por toda força nos momentos árdusos, assim o fardo dividido ficou mais leve e nossa amizade fortalecida, além dos momentos que dividimos o silêncio reflexivo.

À Rafaela Miskinis e à Janaina Costa que sempre foram oásis durante o caminho seguido e são pessoas que tenho uma gratidão indescritível.

À amiga Lucélia Kátia, por ter sido grande motivadora desde o processo seletivo. Ela foi a pessoa que mais acreditou e verbalizou o desejo de subir esse degrau rumo à melhor capacitação profissional. Agradeço a Deus por ter esse presente que é a nossa amizade.

À Bárbara Guerra que chegou ao finalzinho do processo, mas que tocou minha vida com um carinho e delicadeza, trazendo força para que eu cruzasse a linha de chegada.

Agradeço pela oportunidade de ter uma pessoa cheia de luz em momento tão importante.

Ao Saulo Rebouças que colaborou com a produção desse trabalho e a quem agradeço pela paciência, além da sua colaboração intelectual.

À Tayla que apareceu como um anjo colaborando com essa produção tanto de forma direta quanto indireta. Meu eterno agradecimento.

À Central Analítica, principalmente, ao João e Rosa, que colaboraram com as análises de microscopia eletrônica de varredura e a todos os laboratórios parceiros.

A todos os meus amigos que compreenderam minha ausência física durante esses quatro semestres.

Ao senhor Adail, que foi um grande colaborador e incentivador do meu trabalho. Agradeço por tudo que fez por mim e por sempre ter uma palavra amiga. Sendo mais uma pessoa a quem tenho gratidão por ter aparecido no meu caminho.

Ao senhor Luiz Gonzaga (in memoria), uma pessoa que tem poucos exemplares no mundo. Desejei muito que ele visse o resultado dessa peleja. A ele agradeço pelas brincadeiras, pelo cuidado e por todo zelo.

À todas as pessoas que colaboraram com esse projeto de forma direta e indireta, pois um bom trabalho tem colaboração de várias pessoas.



De tudo, ficaram três coisas: a certeza de que ele estava sempre começando, a certeza de que era preciso continuar e a certeza de que seria interrompido antes de terminar.

Fazer da interrupção um caminho novo. Fazer da queda um passo de dança, do medo uma escada, do sono uma ponte, da procura um encontro. (Fernando Sabino)

## RESUMO

Este estudo teve o objetivo de investigar formas de promover modificações na estrutura do amido de milho, utilizando os pH's 4 e 5, adicionando o corante amarelo de tartrazina como composto cromóforo na concentração de 0,3%. As amostras foram expostas à radiação ultravioleta proveniente da luz solar por 24 horas e diferentes tempos e temperaturas de reação na estufa de circulação forçada de ar, na tentativa de conferir a este, outras capacidades diferentes do amido in natura. Foi utilizado um planejamento fatorial 4x3, onde o fator tempo de reação das amostras com o corante possuiu 4 níveis e o fator temperatura de reação com o corante 3 níveis, totalizando 12 ensaios em cada pH. Foram realizadas análises de composição centesimal, pH e acidez, viscosidade, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho, difração de Raio-X (DrX), análise de expansão e volume específico. Os dados das amostras foram analisados estatisticamente pelo programa Statistica 10, os gráficos de viscosidade e DrX foram elaborados no Oring Pro 8. As análises das amostras de amido de milho ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) apresentaram algumas alterações na estrutura dos grânulos submetidos aos tratamentos, sugerindo que poucas alterações foram induzidas pelo tratamento que o material foi submetido. Esse fato foi confirmado pelos resultados das análises de espectrofotometria de infravermelho, através dos quais foram observadas poucas alterações no estiramento das bandas correspondentes aos grupos funcionais do amido tratado, quando comparados com a amostra padrão. Todavia, foi observado que, biscoitos produzidos a partir das amostras modificadas neste experimento, embora não tenham expandido satisfatoriamente, apresentou indícios de resistência à retrogradação. Assim, isto sugere que o tratamento interferiu positivamente na capacidade de retrogradação total do amido, fato este que pode se apresentar relevante na aplicação em escala industrial na produção de alimentos derivados do amido de milho.

**Palavras-chave:** Amido modificado. Capacidade de expansão. Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Espectrofotometria de infravermelho. Retrogradação do amido.

## ABSTRACT

The objective of this study was to investigate ways to promote modifications in the structure of corn starch using pH 4 and 5, adding the tartrazine yellow dye as a chromophore compound in the concentration of 0.3%. The samples were exposed to ultraviolet radiation from sunlight for 24 hours and different times and reaction temperatures in the forced circulation air oven, in an attempt to give this other capabilities different from the in natura starch. A 4x3 factorial design was used, where the reaction time of the samples with the dye had 4 levels and the reaction temperature factor with the dye 3 levels, totaling 12 tests at each pH. Analyzes of centesimal composition, pH and acidity, viscosity, scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), expansion analysis and specific volume were performed. The data of the samples were analyzed statistically by the program Statistica10, the graphs of viscosity and DrX were elaborated in Oring Pro 8. The analysis of the samples of corn starch in the scanning electron microscope (SEM) presented some changes in the structure of the granules submitted to the treatments, suggesting that few alterations were induced by the treatment that the material was submitted. This fact was confirmed by the results of the infrared spectrophotometry analyzes, through which few changes were observed in the stretching of the bands corresponding to the functional groups of the treated starch when compared to the standard sample. However, it was observed that, biscuits produced from the modified samples in this experiment, although they did not expand satisfactorily, showed signs of resistance to retrogradation. Thus, this suggests that the treatment interfered positively in the total retrogradation capacity of the starch, a fact that may be relevant in the application on an industrial scale in the production of foods derived from corn starch.

**Keywords:** Modified starch. Expansion capacity. Scanning electron microscopy (SEM). Infrared spectrophotometry. Starch retrogradation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Micrografias de grânulos de amido de milho: [A] padrão; [B] alto teor de amilopectina; [C] alto teor de amilose.....	19
Figura 2	– Estrutura química da amilose.....	22
Figura 3	– Estrutura química da amilopectina.....	23
Figura 4	– Estrutura química tridimensional da Tartrazina.....	25
Figura 5	– Teor de Tartrazina impregnada nas amostras tratadas com pH 4 e pH 5 por 1 hora.....	35
Figura 6	– Teor de Tartrazina impregnada nas amostras tratadas com pH 4 e pH5 por 2 horas.....	36
Figura 7	– Teor de Tartrazina impregnada nas amostras tratadas com pH 4 e pH5 por 3 horas.....	36
Figura 8	– Teor de Tartrazina impregnada nas amostras tratadas com pH5 por 4 horas.....	37
Figura 9	– Mapa mostrando a localização da linha do Equador.....	38
Figura 10	– Atlas solarimétrico para o mês inicial e final de preparação das amostras.....	38
Figura 11	– Absorbância das amostras de pH 4 tratadas nos 4 tempos à 60°C.....	39
Figura 12	– Absorbância das amostras de pH 4 tratadas nos 4 tempos à 70°C.....	40
Figura 13	– Absorbância das amostras de pH 4 tratadas nos 4 tempos à 80°C.....	41
Figura 14	– Absorbância das amostras de pH 5 tratadas nos 4 tempos à 60°C.....	42
Figura 15	– Absorbância das amostras de pH 5 tratadas nos 4 tempos à 70°C.....	43
Figura 16	– Absorbância das amostras de pH 5 tratadas nos 4 tempos à 80°C.....	44
Figura 17	– Micrografias das amostras 461, 462, 463 e 464.....	50
Figura 18	– Micrografias das amostras 471, 472, 473 e 474.....	51
Figura 19	– Micrografias das amostras 481, 482, 483 e 484.....	52
Figura 20	– Micrografias das amostras 561, 562, 563 e 564.....	53
Figura21	– Micrografias das amostras 571, 572, 573 e 574.....	54
Figura 22	– Micrografias das amostras 581, 582, 583 e 584.....	55
Figura 23	– Difratogramas das amostras 464, 474 e 484.....	56
Figura 24	– Difratograma da amostra tratada com pH4, por 4horas à 90°C.....	56
Figura 25	– Perfis de difração de raios X em amido de milho modificado.....	57

Figura 26	– Biscoitos elaborados com amidos de diversos tratamentos e em todas as formulações.....	58
Figura 27	– Reogramas dos amidos 461, 462, 463 e 464 comparados com o amido de milho sem tratamento.....	58
Figura 28	– Reogramas dos amidos 471, 472, 473 e 474 comparados com o amido de milho sem tratamento.....	59
Figura 29	– Reogramas dos amidos 481, 482, 483 e 484 comparados com o amido de milho sem tratamento.....	60
Figura 30	– Reogramas dos amidos 561, 562, 563 e 564 comparados com o amido de milho sem tratamento.....	60
Figura 31	– Reogramas dos amidos 571, 572, 573 e 574 comparados com o amido de milho.....	61
Figura 32	– Reogramas dos amidos 581, 582, 583 e 584 comparados com o amido de milho sem tratamento.....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Absorções características de alguns cromóforos comuns.....	24
Tabela 2	– Identificação das amostras de amido de acordo com as modificações.....	28
Tabela 3	– Massa de corante amarelo de tartrazina nas amostras.....	34
Tabela 4	– Percentual de umidade nas amostras tratadas com pH 4 e 5.....	45
Tabela 5	– Análise da acidez das amostras tratadas com tampão de pH 4 e 5 após etapa de lavagem e reação nas diversas temperaturas e tempos.....	46
Tabela 6	– Análise do pH das amostras tratadas com tampão de pH 4 e 5 após etapa de lavagem e reação nas diversas temperaturas e tempos.....	46
Tabela 7	– Dados da claridade da pasta.....	48
Tabela 8	– Dados da tendência a retrogradação.....	49

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>18</b>
<b>2.1</b>	<b>Amido.....</b>	<b>18</b>
<b>2.2</b>	<b>Amido de Milho.....</b>	<b>19</b>
<b>2.3</b>	<b>Amido Modificado.....</b>	<b>20</b>
<b>2.4</b>	<b>Estrutura química do grânulo do amido.....</b>	<b>21</b>
<b>2.4.1</b>	<b><i>Grânulo.....</i></b>	<b>21</b>
<b>2.4.2</b>	<b><i>Amilose.....</i></b>	<b>21</b>
<b>2.4.3</b>	<b><i>Amilopectina.....</i></b>	<b>22</b>
<b>2.5</b>	<b>Processos de modificação do amido.....</b>	<b>23</b>
<b>2.5.1</b>	<b><i>Compostos Cromóforos.....</i></b>	<b>23</b>
<b>2.5.2</b>	<b><i>Radiação Ultravioleta.....</i></b>	<b>25</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAL 4.7E MÉTODOS.....</b>	<b>27</b>
<b>3.1</b>	<b>Equipamentos.....</b>	<b>27</b>
<b>3.2</b>	<b>Planejamento Experimental.....</b>	<b>27</b>
<b>3.3</b>	<b>Preparação das Amostras.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.1</b>	<b><i>Impregnação das Amostras.....</i></b>	<b>29</b>
<b>3.3.2</b>	<b><i>Radiação Solar.....</i></b>	<b>29</b>
<b>3.3.3</b>	<b><i>Reação em Estufa.....</i></b>	<b>29</b>
<b>3.4</b>	<b>Análises físico-químicas e estruturais.....</b>	<b>30</b>
<b>3.4.1</b>	<b><i>Teor de Tartrazina.....</i></b>	<b>30</b>
<b>3.4.2</b>	<b><i>Umidade e Cinzas.....</i></b>	<b>30</b>
<b>3.4.3</b>	<b><i>Determinação de pH.....</i></b>	<b>30</b>
<b>3.4.4</b>	<b><i>Acidez Titulável.....</i></b>	<b>30</b>
<b>3.4.5</b>	<b><i>Fração Lipídica.....</i></b>	<b>31</b>
<b>3.4.6</b>	<b><i>Clareza da Pasta e Tendência a Retrogradação.....</i></b>	<b>31</b>
<b>3.4.7</b>	<b><i>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i></b>	<b>31</b>
<b>3.4.8</b>	<b><i>Espectroscopia no Infravermelho.....</i></b>	<b>31</b>
<b>3.4.9</b>	<b><i>Difração de Raios-X.....</i></b>	<b>32</b>
<b>3.4.10</b>	<b><i>Determinação da capacidade de expansão.....</i></b>	<b>32</b>
<b>3.4.11</b>	<b><i>Volume específico.....</i></b>	<b>32</b>

3.4.12	<i>Reologia</i> .....	33
3.4.13	<i>Análise estatística</i> .....	33
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	34
4.1	<b>Impregnação das Amostras e Teor de Nitrogênio</b> .....	34
4.2	<b>Radiação ultravioleta</b> .....	38
4.3	<b>Purificação das amostras</b> .....	39
4.4	<b>Umidade</b> .....	44
4.5	<b>Cinzas</b> .....	45
4.6	<b>Determinação da Acidez titulável e pH</b> .....	45
4.7	<b>Fração Lipídica</b> .....	47
4.8	<b>Clareza da Pasta e Tendência a Retrogradação</b> .....	47
4.9	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	49
4.10	<b>Espectroscopia de Infravermelho</b> .....	55
4.11	<b>Difração de Raios X</b> .....	57
4.12	<b>Volume Específico</b> .....	57
4.13	<b>Reologia</b> .....	57
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	63
6	<b>SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	64
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	65



## 1 INTRODUÇÃO

Os amidos são polissacarídeos que apresentam grande importância econômica e nutricional, sendo obtidos principalmente a partir de cereais como arroz, milho, trigo, etc. Utilizados desde tempos remotos para a elaboração de alimentos, constituindo-se como a principal fonte de obtenção de carboidratos na dieta humana (WALTER, 2005).

Quimicamente é um polímero de moléculas de glicose unidas entre si por ligações covalentes  $\alpha$  (1-4) e/ ou  $\alpha$  (1-6), que irão formar estruturas lineares ou ramificadas características das moléculas de amilose e amilopectina, respectivamente (FENNEMA *et al.*, 2010).

Amidos obtidos de variadas fontes podem apresentar diferentes pesos moleculares, com as proporções entre os teores de amilose e amilopectina variando de acordo com suas origens, resultando em diferenças nas suas propriedades físico-químicas e tecnológicas. Assim, enquanto alguns apresentam maior poder de expansão, outros não apresentam esta propriedade mesmo quando submetidos a condições de processamento idênticas (DENARDIN *et al.*, 2009).

O desenvolvimento de novos processos capazes de promover alterações nas propriedades naturais dos amidos, como, conferir ao amido de milho uma maior capacidade de expansão, vem ganhando destaque. Desse modo, vem despertando interesse no meio acadêmico, uma vez que destas alterações podem resultar a melhoria de suas propriedades tecnológicas, como diminuir a resistência térmica e ao cisalhamento, além de alterar a velocidade de retrogradação proporcionando vantagem econômica para o setor produtivo (PORNUSUKSOMBOON *et al.*, 2016; BERTOLINI, 2010; SINGH, KAUR, MCCARTHY, 2007).

O amido pode ser submetido à modificação de suas propriedades, tanto por métodos químicos, quanto físicos. Estas alterações irão acentuar e melhorar suas características durante a elaboração de produtos alimentícios (BERTOLINI, 2010). Alterações, como a excitação eletrônica pode colaborar para modificação, pois as moléculas passam do estado de menor energia (estado fundamental) para o estado excitado, assim, a radiação eletromagnética que foi absorvida é o resultado da diferença das energias dos estados excitado e fundamental. Quando ocorre essa absorção de energia tem-se uma molécula ou um átomo promovido do orbital ocupado para o orbital desocupado que tem maior energia potencial (PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G. S.; VYVYAN, J.R., 2010).

Os compostos cromóforos são um grupo de átomos com a capacidade de produzir absorção de energia relativa a uma transição do estado fundamental e excitado e ao comprimento de onda da radiação que foi absorvida, variando de acordo com o tipo de radiação. Os elétrons ficam excitados com a radiação UV, mas são os núcleos dos átomos que se aproximam e propõem a força que os elétrons se unem (PAVIA, 2010).

No amido a existência de compostos cromóforos favorece a absorção de radiação UV, a qual é responsável por mudanças na estrutura química das moléculas de compostos orgânicos, como o amido, de maneira irreversível. Estas mudanças causam impacto nas propriedades mecânicas dos compostos citados. Assim, o amido inicia o processo de despolimerização (BERTOLINI, 2010).

Para Bertolini (2010) a fotodegradação do amido é impulsionada pela absorção da radiação ultravioleta, essa absorção pode estar relacionada à presença de compostos cromóforos que estão presentes neste polímero.

Estudos relacionados com a fotodegradação foram iniciados no começo da década de 1910, mas os efeitos causados pela acidez na estrutura química do amido de mandioca não estão completamente elucidados. Após ensaios em laboratório, acidificando o amido de mandioca com ácido láctico e sujeito a radiação ultravioleta apresentou aumento de volume após o cozimento, essa expansão pode ter sido adquirida no processo fotoquímico que foi submetido (BERTOLINI *et al.*, 2001b; BERTOLINI, 2010; BERTOLINI, 1998).

O amido de milho é economicamente menos oneroso às indústrias de alimentos por ter várias safras de milho ao longo do ano, diferente da mandioca que é obtida em no máximo duas safras anuais, o que torna o custo do amido de mandioca maior quando comparado com o milho. Assim, o objetivo do presente trabalho é estudar as modificações na estrutura do amido de milho através do pH, temperatura de reação e radiação ultravioleta e o efeito dessas modificações sobre as propriedades físico-químicas deste polímero.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Amido

As plantas superiores possuem amido em toda sua extensão, por exemplo, em grãos de cereais, leguminosas, frutas imaturas e tubérculos, visto que é um carboidrato de reserva para estas, assim, no organismo humano é uma considerável fonte de energia. O termo amido é utilizado para os produtos amiláceos, extraídos de partes superiores das plantas, como as sementes dos cereais (milho comum, milho ceroso, milho com elevada quantidade de amilose e sementes de leguminosas), enquanto a fécula é extraída de raízes, rizomas e tubérculos, tendo como exemplo a batata e mandioca (FENNEMA *et al.*, 2010; LAJOLO, MENEZES, 2006; BRASIL (b), 2005; BURREL, 2003; HOSENEY, 1994).

De acordo com Be Miller e Whistler (2009), o uso do amido se tornou evidente a partir da década de 1930, período em que os químicos de carboidratos começaram a desenvolver inúmeros produtos, dessa forma ocorreu a disseminação do uso do polissacarídeo e de suas possíveis aplicações. O mesmo possui aplicabilidade tanto para indústria de alimentos quanto para outros segmentos industriais, como indústria têxtil e de embalagens, isto se deve a propriedades como viscosidade, retrogradação, solubilidade, formação de gel entre outras (TAN *et al.*, 2016; KLAOCHANPONG *et al.*, 2015).

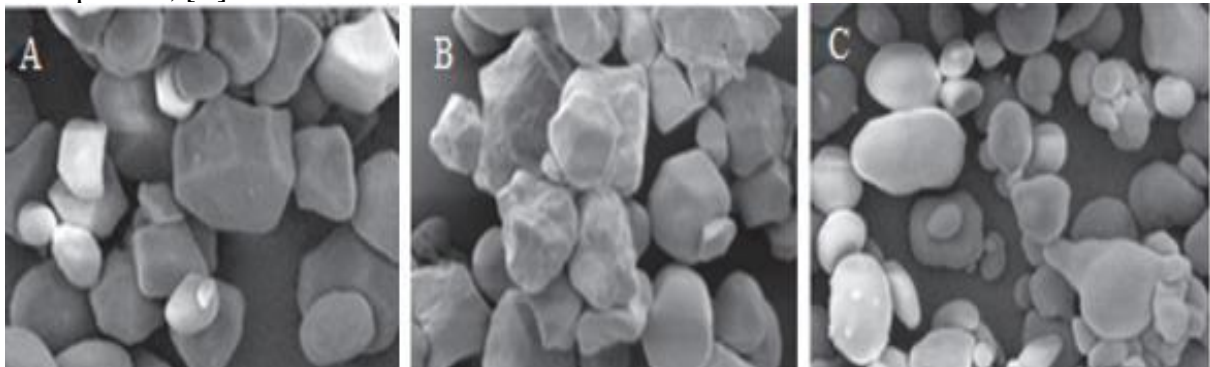
Ele é composto pela combinação de dois homopolímeros, amilose e amilopectina, respectivamente, de cadeia linear e de cadeia ramificada. Além disso, possuem teor reduzido de cinzas, lipídeos e proteínas. Quando comparados os amidos de trigo e o de milho comum apresentam maior teor de lipídeos em relação ao de milho ceroso, milho com alta amilose e o de batata (FENNEMA *et al.*, 2010; LIU, 2005). O amido comercial possui diversas limitações (formação de pastas coesivas e gomasas com baixo teor de sólidos, o que dificulta o manuseio, pois durante o processamento ocorre formação de géis indesejáveis) à medida que os produtos perdem calor para o meio. Além disso, o gel obtido a partir do amido comercial apresenta alta susceptibilidade a retrogradação, opacidade, sinérese, baixa estabilidade durante procedimentos como o congelamento-descongelamento e dilatância, propriedade comum a fluidos não newtonianos. A modificação favorece a capacidade de atuar como agente ou estabilizador de emulsões e melhorar sua digestibilidade (BERTOLINI, 2010; BEMILLER e WHISTLER, 2009).

As indústrias alimentícias buscam amido com alta viscosidade para serem utilizados como espessante, mas a para isso é necessário controle da retrogradação durante o processo de resfriamento (SILVA *et al.*, 2006).

## 2.2 Amido de Milho

O amido de milho é composto por cerca de 25% de amilose e 75% de amilopectina, esses dados variam tanto entre os diferentes tipos de milho quanto entre as diferentes fontes vegetais. A figura 1 apresenta a micrografia de grânulos de amidos com diferentes teores de amilose e amilopectina, dependendo desses teores o amido pode ter aplicações distintas, pode ser observado que a forma apresenta diferença entre si, além disso, a superfície do grânulo é diferente (FENNEMA *et al.*, 2010; BEMILLER e WHISTLER, 2009; ELIASSON, 2004).

Figura 1 – Micrografias de grânulos de amido de milho: [A] padrão; [B] alto teor de amilopectina; [C] alto teor de amilose



Fonte: Weber *et al.*, 2009.

Os carboidratos são os componentes majoritários na composição do amido de milho, assim, contribui para o aumento do valor energético que adiciona aos produtos elaborados com adição destes (BATISTA *et al.*, 2009). Pela capacidade de formar gel quando submetidos a temperaturas elevadas, o amido de milho in natura pode ter aplicações na formulação de sopas desidratadas e molhos, mas é necessário ressaltar que efeitos indesejados, como a sinérese, podem ocorrer quando os produtos são armazenados sob temperaturas de refrigeração o que modifica as características do produto (WEBER *et al.*, 2009).

### 2.3 Amido Modificado

O amido é um produto muito versátil e para ampliar suas propriedades, estes passam por modificações químicas, físicas ou físico-químicas, o que acentua as melhores características dos mesmos, retirando as indesejáveis, ou proporcionando o acréscimo de melhorias (BERTOLINI, 2010). Alterações químicas estruturais, como a modificação química em unidades glucopiranosídicas, resultam em diferenças físico-químicas quando comparadas com o polímero natural (BATISTA, 2010).

O amido comercial possui diversas limitações como, pastas com baixo teor de sólidos, o que causa dificuldade no manuseio, coesivas e gomosas, formando géis indesejáveis quando os produtos perdem calor para o meio; a alta susceptibilidade a retrogradação, opacidade gel, sinérese, e falta de estabilidade congelamento-descongelamento. Algumas melhorias que podem ser citadas são a capacidade de atuar como agente ou estabilizador de emulsão e sua digestibilidade (BERTOLINI, 2010; FENNEMA, 2010).

As mudanças geradas nos amidos têm como objetivo uma maior estabilidade das massas geradas. O composto éter hidroxipopílico é usado largamente como estabilizante desse carboidrato (FENNEMA, 2010).

A modificação química do amido tem alguns fatores que interferem de forma intrínseca, como a composição e estrutura do grânulo. De maneira extrínseca o tipo e concentração de reagente, e as condições do meio que a reação pode ocorrer (BERTOLINI, 2010).

A modificação física pode ser realizada por irradiação utilizando radiação gama, que promove alterações nas propriedades físico-químicas e estruturais do amido, porém em diversos estudos não foram observadas mudanças na morfologia de alguns amidos de diversas fontes botânicas (POLESI *et al.*, 2016).

O tratamento utilizando enzimas é outra metodologia que apresenta modificações resultados interessantes para aplicação na indústria de alimentos, pois nos estudos de Ayudhaya *et al.* (2015) verificou-se que a modificação enzimática com amilomaltase promoveu melhorias nas propriedades térmicas e na estabilidade ao congelamento e descongelamento, assim a capacidade de retrogradação foi diminuída.

## 2.4 Estrutura química do grânulo do amido

### 2.4.1 Grânulo

A forma e o tamanho dos grânulos de amido podem interferir no comportamento reológico, textura, físico-químico e morfológico de novas formulações de produtos. Amidos de grânulos pequenos (2,0  $\mu\text{m}$ ) podem ter aplicabilidade na substituição de gordura, desse modo, outras finalidades em que o tamanho das partículas interfere, além, da indústria alimentícia na indústria de plástico biodegradável e na produção de papel para finalidades específicas, como para fax (MARCON, 2009; LEONEL, 2007).

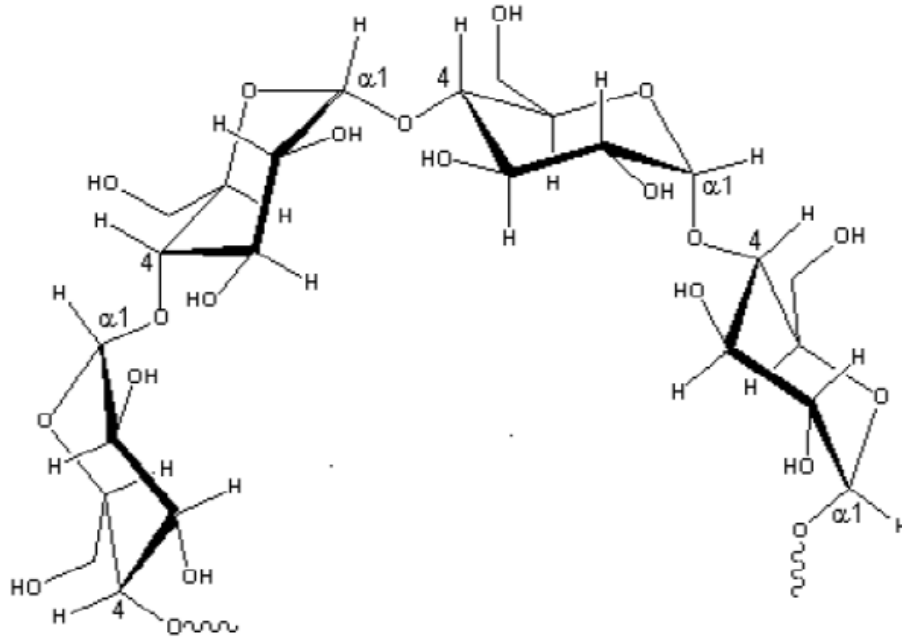
Os grânulos do amido apresentam diferenças na composição química quando são comparados os diferentes tipos de amido. O amido de milho normal (M) e o ceroso (AP) apresentam teor de umidade diferentes do amido com alto teor de amilose (AM) que possui valores superiores a 16%. Já para lipídios o AP e o AM possuem valores bem próximos. A quantidade de amilose presente é maior no AM, seguido pelo M e em quantidades bem inferiores aos outros dois tipos de amido no amido AP (WEBER *et al.*, 2009).

### 2.4.2 Amilose

A amilose é a fração com essência linear, formada por unidades de  $\alpha$ -D-glicopiranosil unidas por ligações do tipo  $\alpha$ -D-(1 $\rightarrow$ 4), mas existem algumas ligações  $\alpha$ -D-(1 $\rightarrow$ 6) nos pontos de ramificações como indicado na figura 2. As ramificações que ocorrem na amilose podem ser muito longas ou muito curtas e esse ponto de ramificação, quando ocorre nas moléculas de amilose, estão muito distantes uns dos outros (DENARDIN; SILVA, 2009).

A forma de hélice ou espiralada da amilose se deve à posição axial $\rightarrow$ equatorial dos monômeros de  $\alpha$ -D-glicopiranosil. A parte interna da hélice possui grande quantidade de hidrogênio, sendo esta hidrofóbica e lipofílica. Assim, os grupos hidroxilas estão direcionados a parte exterior da molécula. A amilose quando em forma de hélice pode formar os compostos de inclusão helicoidal, pois se liga a ácidos graxos livres, álcoois orgânicos e iodo, por exemplo, (FENNEMA, 2010; MARCON, 2009; HOSENEY, 1986).

Figura 2 – Estrutura química da amilose



Fonte: Adaptado de LAJOLO & MENEZES (2006).

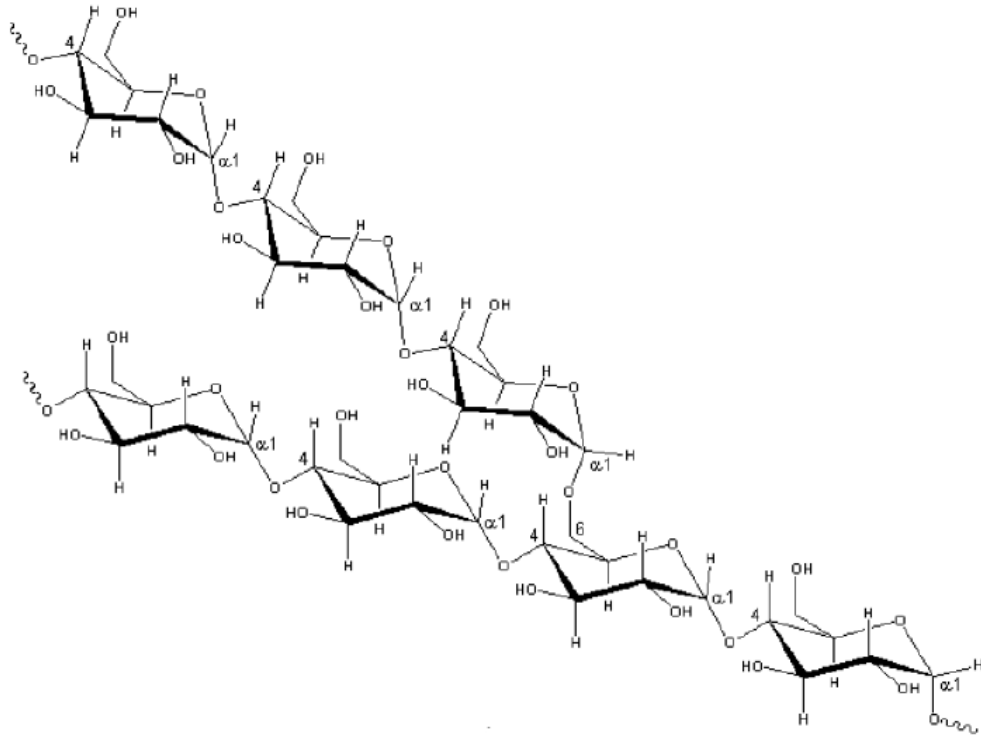
A capacidade do amido de formar gel e as propriedades térmicas é relacionada ao teor de amilose, além da forma estrutural da amilopectina(COPELAND *et al.*, 2009).Segundo Wurzburg, 1986, a combinação intermolecular das moléculas de amilose favorece a retrogradação e sua conformação helicoidal cria um ambiente favorável à reação com o iodo, formando um complexo entre amilose e o iodo. Desse modo, a presença do composto pode ser detectada e o teor de amilose pode ser quantificado (ZHU,2015; HOOVER, 2001; WURZBURG, 1986).

### 2.4.3 Amilopectina

A amilopectina é uma fração molecular de elevado peso devido as suas inúmeras ramificações, formada por ligações  $\alpha$ - 1,4 e  $\alpha$ - 1,6 (Figura 3). Sua molécula é constituída pelas seguintes ligações: frações formadas de glicose por ligações  $\alpha$ - 1,4; frações formadas com glicose unidas por ligações  $\alpha$ - 1,4 e  $\alpha$ - 1,6 e as frações que possuem ligações  $\alpha$ - 1,4 e  $\alpha$ - 1,6 e grupos finais não redutores(FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K., 2010; (FENNEMA, 2010; MARCON, 2009).

O polímero apresenta afinidade pelo iodo, de modo que a presença da amilopectina pode ser comprovada em uma reação onde ela reage com o iodo (ZHU, 2015).

Figura 3 – Estrutura química da amilopectina



Fonte: Adaptado de LAJOLO & MENEZES (2006).

Para Bertolini (2010) a quantidade de cadeia curta e longa da amilopectina pode influenciar em propriedades funcionais do amido, como a temperatura de gelatinização que quanto maior a quantidade de cadeias curtas menor será a temperatura de gelatinização e quanto maior a quantidade de cadeias longas maior será esta temperatura. Sendo que para essa última sentença, a propensão do produto retrogradar é maior que na anterior.

## 2.5 Processos de modificação do amido

### 2.5.1 Compostos Cromóforos

Os compostos cromóforos são um grupo de átomos com a capacidade de produzir absorção de energia relativa a uma transição do estado fundamental e excitado e ao comprimento de onda da radiação que foi absorvida, variando de acordo com o tipo de radiação. Os elétrons ficam excitados com a radiação ultravioleta (UV), mas são os núcleos dos átomos que se aproximam e propõem a força que os elétrons se unem (PAVIA, 2010).

Holler (2009), afirma que um grande número de aplicações da espectroscopia de absorção em compostos orgânicos, estão baseados nas transições de elétrons para o estado



excitado, levando as bandas de absorção até o espectro ultravioleta-visível. Assim, os cromóforos são moléculas que possuem grupos funcionais com insaturações (tabela 3) e 25 oferecem orbitais  $\pi$  para as transições  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ , além de serem capazes de absorver radiação no espectro ultravioleta.

Tabela 1 – Absorções características de alguns cromóforos comuns

<b>Cromóforo</b>	<b><math>\lambda_{\max}</math>nm</b>	<b>Tipo de transição</b>
Alceno	177	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alcino	178	$\pi \rightarrow \pi^*$
	196	-
	225	-
Carbonila	186	$n \rightarrow \sigma^*$
	280	$n \rightarrow \pi^*$
	180	$n \rightarrow \sigma^*$
	293	$n \rightarrow \pi^*$
Carboxila	204	$n \rightarrow \pi^*$
Amida	214	$n \rightarrow \pi^*$
Azo	339	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro	280	$n \rightarrow \pi^*$
Nitroso	300	-
	665	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrato	270	$n \rightarrow \pi^*$

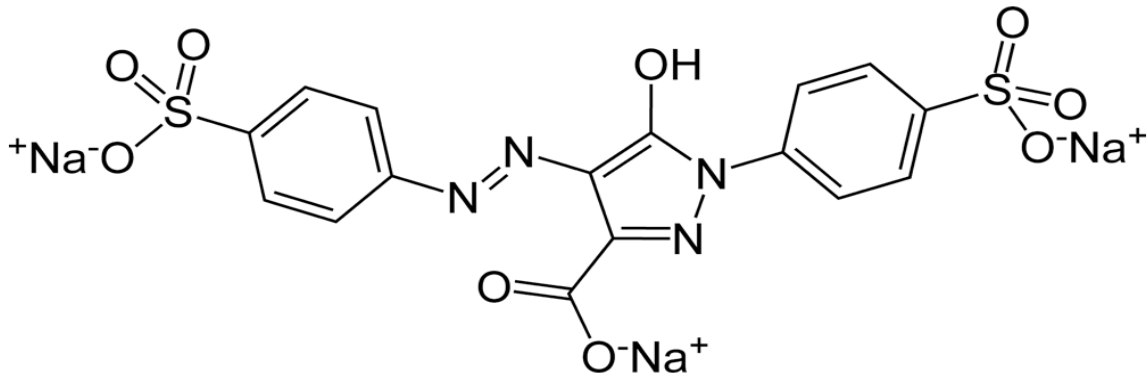
Fonte: Adaptado de Holler *et al.*, 2009.

No amido a existência de compostos cromóforos favorece a absorção de UV, a qual é responsável por mudanças na estrutura química das moléculas de compostos orgânicos, como o amido, de maneira irreversível. Estas mudanças causam impacto nas propriedades mecânicas dos compostos citados. Assim, o amido inicia o processo de despolimerização (BERTOLINI, 2010).

O corante amarelo de tartrazina (figura 4) é um dos mais utilizados em produtos alimentícios, como cereais, doces e sucos em pó. Quimicamente é definido azo-composto (- N = N -) por conter moléculas de nitrogênio em sua estrutura (GOMES *et al.*, 2013; MEINICKE, 2008). Órgãos reguladores de saúde estão investigando a relação de doenças como a bronquite com o consumo de alimentos que possuem esse composto (ANVISA, 2007). Estudos realizados nos Estados Unidos e Japão apontam que é um composto com capacidade mutagênica, podendo chegar a ser cancerígeno (FENG; CERNIGLIA; CHEN, 2012). Já nos estudos realizados no Brasil e na Inglaterra não foi comprovada a toxicidade do composto e a comercialização do produto é livre, mas no Brasil é obrigatório conter no rótulo

destacadamente que o corante está presente (MORRISON, WRIGHT, JOHN, 2012; BRASIL (a), 2002).

Figura 4 – Estrutura química tridimensional da Tartrazina



Fonte: Internet (<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tartrazine-2D-skeletal.png>).

Os azo-compostos estão entre os compostos que possuem capacidade de cromóforos, assim podem ser utilizados para inserir essa propriedade quando excitados, por exemplo por radiação ultravioleta.

Os estudos relacionados aos compostos cromóforos apresentam muitas vantagens da fotorreação. Para Manzocco (2015), reações rápidas envolvendo estes compostos podem modificar estruturas de polímeros, assim poderão apresentar novas características e funções desejadas pela indústria de alimentos, por exemplo.

### 2.5.2 Radiação Ultravioleta

A radiação ultravioleta é absorvida por moléculas em uma vasta faixa de comprimento de onda, isso é possível devido às inúmeras formas de excitação vibracional e rotação na temperatura ambiente. Diversas moléculas absorvem mais radiação quando comparadas apenas aos átomos isolados (PAVIA *et al.*, 2010).

O processo de absorção da radiação ultravioleta, por determinadas espécies atômicas, pode ser descrito em duas etapas, onde a primeira está relacionada à excitação dos elétrons, a segunda é quando o produto da absorção de um fóton é uma espécie excitada, a qual possui um tempo de vida muito breve. Assim, a absorção de radiação ultravioleta resulta dos elétrons de ligação excitados (HOLLER, 2009).

Uma molécula no seu estado excitado pela radiação UV, por exemplo, pode ser geometricamente diferente do que a mesma no seu estado fundamental. Podemos citar o

formaldeído, no seu estado fundamental é uma molécula plana, já no seu estado excitado, passa a ter ligações mais longas além de outros tipos de mudanças na sua conformação, como a molécula ser dobrada a 20°, assim este evento pode causar algumas mudanças drásticas no seu comportamento químico. A título de exemplo temos o fenol que fica 100 mil vezes mais ácido no seu estado excitado do que seria no seu estado fundamental (POMERANZ; MELOAN, 1994).

A energia eletromagnética pode ser absorvida pelos compostos orgânicos, pois estes possuem elétrons de valência que podem ser excitados a um nível de energia mais alto, desse modo, o envolvimento das energias de excitação com os elétrons formadores das ligações simples é suficiente para que a absorção ocorra no espectro ultravioleta de vácuo (HOLLER, 2009).

Para Bertolini (2010) a fotodegradação do amido é impulsionada pela absorção da radiação ultravioleta, essa absorção pode estar relacionada à presença de compostos cromóforos presentes neste polímero. Estudos relacionados com a fotodegradação foram iniciados no início da década de 1910, mas com relação aos efeitos causados pela acidez na estrutura química do amido de mandioca não estão completamente elucidados. Mesmo assim, após ensaios em laboratório, acidificando o amido de mandioca com ácido láctico e sujeito a radiação ultravioleta apresentou expansão após o cozimento, o que pode provir do processo fotoquímico que foi submetido. (BERTOLINI, 2001b; BERTOLINI, 2000; BERTOLINI, 1998).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

O amido de milho foi adquirido no comércio local de Fortaleza- Ce, o corante amarelo de tartrazina foi doado pela empresa Duas Rodas, que gentilmente se disponibilizou a enviar amostra suficiente para os ensaios, como solicitado.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cereais, situado no Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará (UFC). Algumas análises foram realizadas em parceria com a Central Analítica da UFC para Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Laboratório do Departamento de Química para Análise de Infravermelho e com o Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) da Universidade Federal do Piauí para Difração de Raios-X.

#### 3.1 Equipamentos

Os equipamentos utilizados desde a preparação das amostras até a análise:

- Agitador Magnético com Aquecimento, marca QUIMIS®, modelo Q261-22;
- Estufa de circulação de ar forçado, marca QUIMIS®, modelo 314D222;
- Balança de precisão analítica, marca Toledo®, modelo AR2140;
- Aparelho de digestão de nitrogênio, QUIMIS®, modelo 0329-26;
- Microscópio eletrônico de varredura, marca Inspect 550 e Quanta FEG;
- Metalizadora MITECH, modelo Q150T;
- Mufla, marca QUIMIS®, modelo 318-216;
- X- RAY Diffractormeter, modelo XRD-600 LAB X, marca SHIMADZU;
- Infravermelho modelo SPECTRUM 100 FT-IR, marca PerkinElmer;
- Potenciômetro, HANNA Instruments, modelo 8417;
- Espectrofotômetro SP-22, Biospectro;
- Extrator de gordura tipo SOXHLET;
- Centrífuga, EEQ-9004/B.

#### 3.2 Planejamento Experimental

O planejamento das amostras foi através do Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC). As variáveis utilizadas nos ensaios foram: pH 4 e 5, tempos de reação do corante no amido em estufa de circulação forçada de ar, e em temperaturas de reação de 60°C

a 80°C acrescentando de 10°C até a temperatura máxima estabelecida. As modificações foram codificadas de acordo com a tabela (2).

Tabela 2 – Identificação das amostras de amido de acordo com as modificações

<b>Amostra</b>	<b>pH</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (h)</b>
<b>461</b>	4	60	1
<b>462</b>	4	60	2
<b>463</b>	4	60	3
<b>464</b>	4	60	4
<b>471</b>	4	70	1
<b>472</b>	4	70	2
<b>473</b>	4	70	3
<b>474</b>	4	70	4
<b>481</b>	4	80	1
<b>482</b>	4	80	2
<b>483</b>	4	80	3
<b>484</b>	4	80	4
<b>561</b>	5	60	1
<b>562</b>	5	60	2
<b>563</b>	5	60	3
<b>564</b>	5	60	4
<b>571</b>	5	70	1
<b>572</b>	5	70	2
<b>573</b>	5	70	3
<b>574</b>	5	70	4
<b>581</b>	5	80	1
<b>582</b>	5	80	2
<b>583</b>	5	80	3
<b>584</b>	5	80	4

Fonte: elaborada pela autora.

Para o pH 4 e 5 foram realizados 12 ensaios (4 x 3), onde foram combinados os tempos e as temperaturas de reação, assim, o número total de ensaios foi 24.

### **3.3 Preparação das Amostras**

A preparação das amostras foi realizada em três etapas básicas: impregnação das amostras, exposição à radiação e reação em diferentes tempos e temperaturas. Na primeira etapa utilizou-se tampão no pH 4 e 5, além do corante amarelo tartrazina em igual concentração para todas as amostras. Subsequentemente, as amostras foram expostas à radiação ultravioleta, onde a fonte geradora foi o sol. Na última fase foram usados diferentes tempos e temperaturas. Uma amostra foi tratada com o pH 4, mas usou-se 90 °C por 4 horas.

### **3.3.1 Impregnação das amostras**

As amostras foram modificadas com os tampões de pH 4 e 5 (fosfato dissódico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) e ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ )) na proporção de 1:4 (p/v). O corante foi adicionado em igual proporção em todas as amostras (0,3% em relação a 100 mL do volume de tampão). Esta quantidade foi utilizada com a finalidade de promover a impregnação máxima do corante na estrutura do amido de milho e foi determinada aleatoriamente, pois não há na literatura dados que servissem de base para determinar essa concentração de corante. O valor de Ingestão Diária Recomendada, segundo o *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives* (JECFA), é 7,5 mg/Kg corporal. A solução ficou em agitação por 6 horas em agitador magnético.

### **3.3.2 Radiação Solar**

As amostras foram expostas à luz solar por 24 horas e hidratadas constantemente com água destilada, para garantir o melhor espalhamento da radiação ultravioleta do sol no meio, já que esta se propaga melhor em meio líquido do que em sólido, proporcionando a incidência da radiação de forma homogênea.

As amostras foram dispostas em bandejas plásticas e em camadas finas para promover maior área de contato do amido com a luz solar. Após completar o tempo de exposição à radiação UV as amostras foram submetidas à secagem em estufa de circulação forçada de ar à temperatura de 45° C, por 4 horas para umidade atender aos valores preconizados pela legislação na Norma Técnica nº 12 de 23 de julho de 1978 (BRASIL, 1978) onde a umidade do amido de milho é de 14% (p/v).

### **3.3.3 Reação em Estufa**

A exposição das amostras ao calor na estufa de circulação forçada de ar em diferentes tempos e temperaturas, onde as temperaturas usadas foram 60, 70 e 80°C. O tempo variou em 1, 2 3 e 4 horas de exposição. Após esse processo os amidos modificados foram lavados com água destilada e foram realizadas leituras no espectrofotômetro na faixa de extensão de onda de 420 nm até leitura 0.05 A (absorbância).

### **3.4 Análises físico-químicas e estruturais**

As amostras foram analisadas após a preparação por metodologias oficiais da *Association of Cereal Chemists* (AACC) e *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC), conforme descrito adiante.

#### **3.4.1 Teor de Tartrazina**

O teor de tartrazina foi calculado quantificando o teor de nitrogênio presente na amostra após a modificação. Foi determinado utilizando o método micro Kjeldahl, conforme o método nº 46-13 da (AACC, 2000). O valor de nitrogênio foi relacionado com o peso molecular do composto presente no corante que é 10,48% da sua massa, pois como a amostra não contém nitrogênio na sua estrutura química a totalidade do composto encontrado nos amidos modificados é oriunda do corante utilizado.

#### **3.4.2 Umidade e Cinzas**

A umidade das amostras foi quantificada através de secagem em estufa de acordo com o método (AACC, 44-15A) e cinzas (AACC, 08-01), para cada análise foram realizadas três repetições (AACC, 2000).

#### **3.4.3 Determinação de pH**

Foi determinado acordo com o método 02-52 da (AOAC, 1990). O pH da solução a 10% de amido tratado foi determinado em potenciômetro digital marca HANNA Instruments, modelo 8417.

#### **3.4.4 Acidez Titulável**

A acidez titulável foi determinada por titulação com NaOH 0,1 N, segundo a metodologia da AOAC (1990). Utilizou-se uma solução a 10%, onde o soluto foi homogeneizado com água destilada.

### **3.4.5 Fração Lipídica**

A determinação dos lipídios totais das amostras de amido foi através do método n° 954.02 da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 1990), por extração no aparelho *Soxhlet* utilizando hexano como solvente.

### **3.4.6 Claridade da Pasta e Tendência a Retrogradação**

A claridade da pasta foi determinada com adaptações à metodologia descrita por Craig *et al.* (1989). As amostras de amido (3g.100ml<sup>-1</sup>) em água destilada e gelatinizadas por 30 minutos, em banho-maria, com agitação de 30 segundos a cada 5 minutos. Após gelatinizado o gel foi agitado e resfriado a temperatura ambiente. Foi realizada a leitura da transmitância (T%) na faixa de 650 nm no espectrofotômetro. A análise de tendência a retrogradação das amostras foi realizada após 24 horas de armazenamento a temperatura de 4°C. A leitura da transmitância ocorreu nos dias 1 e 7 de armazenamento, mas as amostras foram previamente resfriadas à temperatura ambiente.

### **3.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura**

Os grânulos foram analisados morfológicamente no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo INSPECT 50 e no modelo QUANTA FEG na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará. Previamente as amostras foram dispostas em fita de carbono e afixadas nos *stubs*, posteriormente foram metalizadas com fina camada de ouro, pois as amostras testadas não eram condutoras de energia. As análises foram realizadas com aumento que variou de 300 a 12814 vezes.

### **3.4.8 Espectroscopia no Infravermelho**

Foi realizada no Laboratório de Análise Fitoquímica de Plantas Medicinais II no Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará no aparelho SPECTRUM 100 FT-IR – PerkinElmer. 33



### 3.4.9 *Difração de Raios-X*

As amostras foram previamente passadas em peneiras de 270 mesh e transportadas ao laboratório LIMAV, onde as análises foram analisadas. As amostras foram dispostas em placas de vidro onde a leitura foi realizada no difratômetro de raio X modelo XRD-600 LAB X, marca SHIMADZU, que operou um monocromador de fluoreto de lítio que utilizou radiação de cobre, a velocidade da varredura foi de 5° por minuto, em condições de 30kV e 20 mA.

Os difratogramas foram plotados utilizando o programa Origin Pro 8, de maneira que a intensidade ficasse no eixo y e os ângulos de difração no eixo x.

### 3.4.10 *Determinação da capacidade de expansão*

Foram elaborados biscoitos tipo “peta” usando a mesma metodologia utilizada para os biscoitos elaborados com polvilho azedo. Os biscoitos foram elaborados com a seguinte formulação básica: 100 partes de amido modificado, 30 partes de água para a pré gelatinização, 2 partes de sal e 5 partes de gordura.

As 30 partes de água, gordura e o sal foram aquecidos até o ponto de fervura, imediatamente, após o aquecimento foram adicionados ao amido e homogeneizados. Em seguida, adicionou-se mais água fria até a massa adquirir consistência para modelar à mão. Os biscoitos modelados foram dispostos em assadeiras e forneados em forno previamente aquecido a 180°C por 50 minutos. Em seguida foram resfriados e verificado o volume específico.

### 3.4.11 *Volume específico*

Após resfriados os biscoitos foram pesados em balança analítica e medido o volume utilizando sementes de painço, seguindo a metodologia da (AACC, 2000). Pela equação (1) que segue será obtido o volume específico:

$$\text{Vol. específico} = \frac{\text{Volume do biscoito}}{\text{Massa do biscoito}} \quad (1)$$

### **3.4.12 Reologia**

Os dados para viscosidade aparente e o perfil reológico foram obtidos no reômetro Brookfield R/S –CC+.

### **3.4.13 Análise estatística**

Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente utilizando-se o programa *Statistica 10*. As médias obtidas em cada análise foram calculadas pelo teste de *Tuckey*, ao nível de 5% de significância.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Impregnação das Amostras e Teor de Nitrogênio

O teor de nitrogênio das amostras está correlacionado à quantidade de corante impregnado na amostra. A massa de nitrogênio corresponde a 10,48% da massa da tartrazina. O percentual de impregnação do corante amarelo de tartrazina nas amostras foi obtido como descrito na metodologia e os valores encontrados estão na tabela (3).

Tabela 3 – Massa de corante amarelo de tartrazina nas amostras

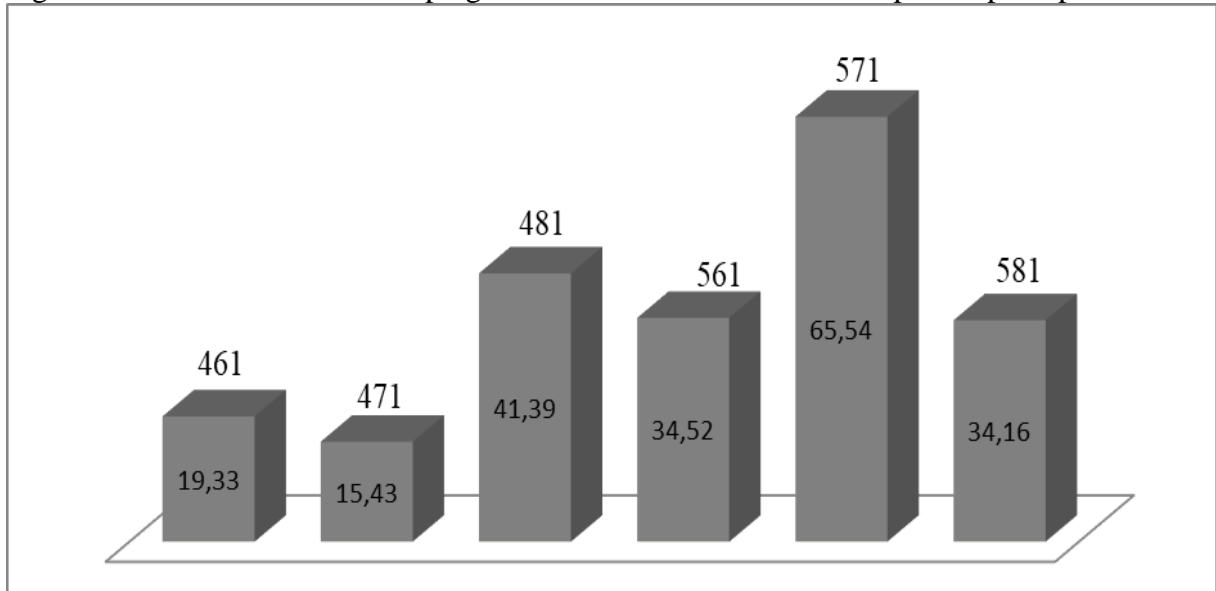
<b>Amostra</b>	<b>% Tartrazina Impregnada</b>	<b>Massa de Tartrazina em mg/100g</b>
<b>461</b>	19,33	24,16
<b>462</b>	17,12	21,39
<b>463</b>	42,87	53,59
<b>464</b>	38,09	47,62
<b>471</b>	15,43	19,29
<b>472</b>	12,54	15,68
<b>473</b>	9,48	11,85
<b>474</b>	24,56	30,69
<b>481</b>	41,39	51,75
<b>482</b>	29,22	36,53
<b>483</b>	14,33	17,91
<b>484</b>	31,87	39,84
<b>561</b>	34,52	43,15
<b>562</b>	29,75	37,19
<b>563</b>	31,53	39,42
<b>564</b>	68,74	85,93
<b>571</b>	65,54	81,92
<b>572</b>	35,79	44,74
<b>573</b>	38,74	48,43
<b>574</b>	56,56	70,71
<b>581</b>	34,16	42,71
<b>582</b>	35,32	44,15
<b>583</b>	39,91	49,89
<b>584</b>	28,22	35,28

Fonte: elaborado pela autora.

Analisando a figura 5 as amostras tratadas em pH 4 e submetidas a uma hora na estufa de circulação forçada de a, o melhor tratamento foi a temperatura de 80°C. Foi observado que a amostra 481 apresentou 41,39% dos 0,3% do corante foram impregnados. Mas para o tratamento semelhante com as amostras com pH5, o grau de impregnação foi de 65,54% de corante que ficou agregado na estrutura do amido para a amostra tratada a

temperatura de 70°C. Esta amostra obteve impregnação maior que a amostra do pH 4. O que demonstra a interferência do pH na agregação deste tipo de corante no amido de milho.

Figura 5 – Teor de Tartrazina impregnada nas amostras tratadas com pH 4 e pH 5 por 1 hora

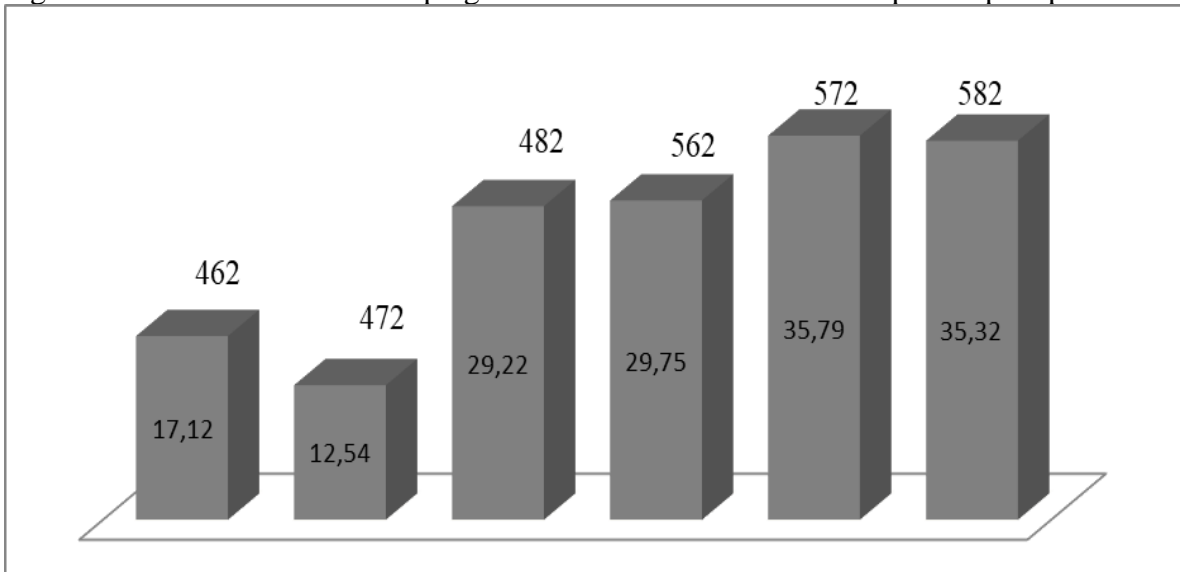


Amostras tratadas com pH 4 por uma hora a 60, 70 e 80°C (461;471;481) respectivamente e amostras tratadas em pH 5 por uma hora à 60, 70 e 80°C respectivamente (561; 571; 581).

Na figura 6 das amostras tratadas por duas horas na estufa e com pH 4 o maior grau de impregnação foi da 482, a qual apresentou uma fixação de 29,22% de corante. Das amostras tratadas com o pH 5 a maior impregnação foi a 572, que teve 35,79% de agregação do corante. Assim como os amidos tratados por uma hora o melhor teor de fixação de corante ocorreu no pH 5, mostrando mais uma vez que a eficiência de incorporação do corante está relacionada com o uso desse último pH. O aumento da temperatura para 80°C não aumentou o teor de corante, assim foi observado que a variável pH interfere mais que a variável temperatura.

Observou-se que no pH 4 a amostra 463 apresentou maior teor de impregnação entre as demais temperaturas empregadas para amostras submetidas ao mesmo pH, sendo a temperatura de 60°C a mais eficiente com um teor de 42,87 % de impregnação do corante. Analisando as demais amostras tratadas com esse pH foi visto que o aumento da temperatura reduziu muito a incorporação do corante nas amostras, assim, a temperatura apresentou um fator limitante para essas amostras.

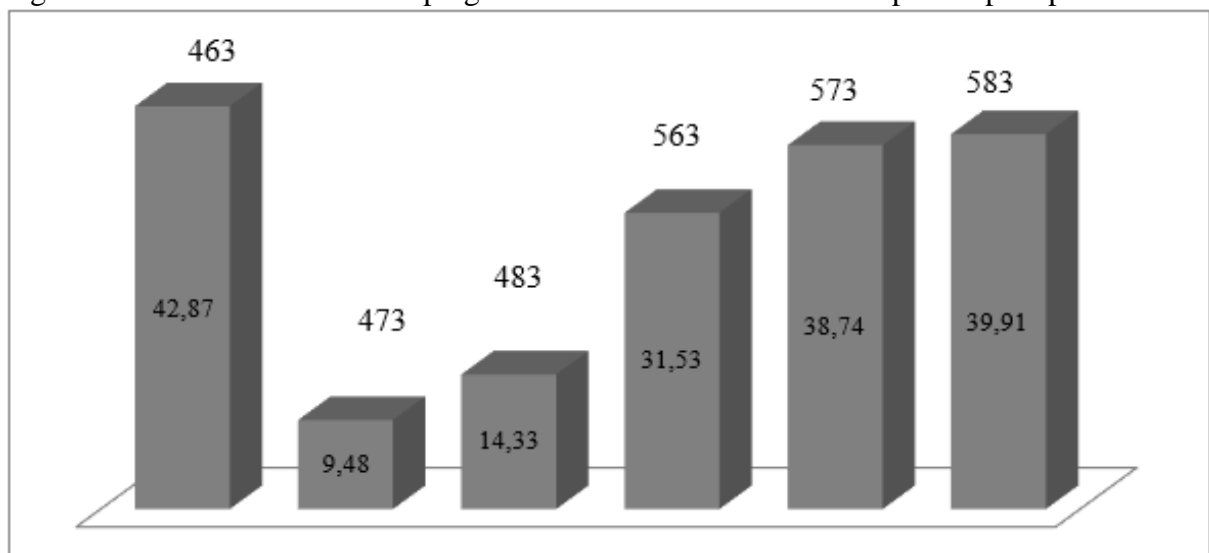
Figura 6 – Teor de Tartrazina impregnada nas amostras tratadas com pH 4 e pH5 por 2 horas



Amostras tratadas com pH 4 por duas horas a 60, 70 e 80°C (462;472;482) respectivamente e amostras tratadas em pH 5 por uma hora à 60, 70 e 80°C respectivamente (562; 572; 582)

No pH 5 o maior teor de incorporação foi nas amostras 583, tendo 39,91 % de impregnação, mas diferente das amostras do pH anterior a variável temperatura aumentou a eficiência da impregnação gradativamente. Assim, a amostra tratada com três horas na estufa com 80°C foi a que agregou mais corante em sua estrutura, como pode ser visto na figura 7.

Figura 7 – Teor de Tartrazina impregnada nas amostras tratadas com pH 4 e pH5 por 3 horas

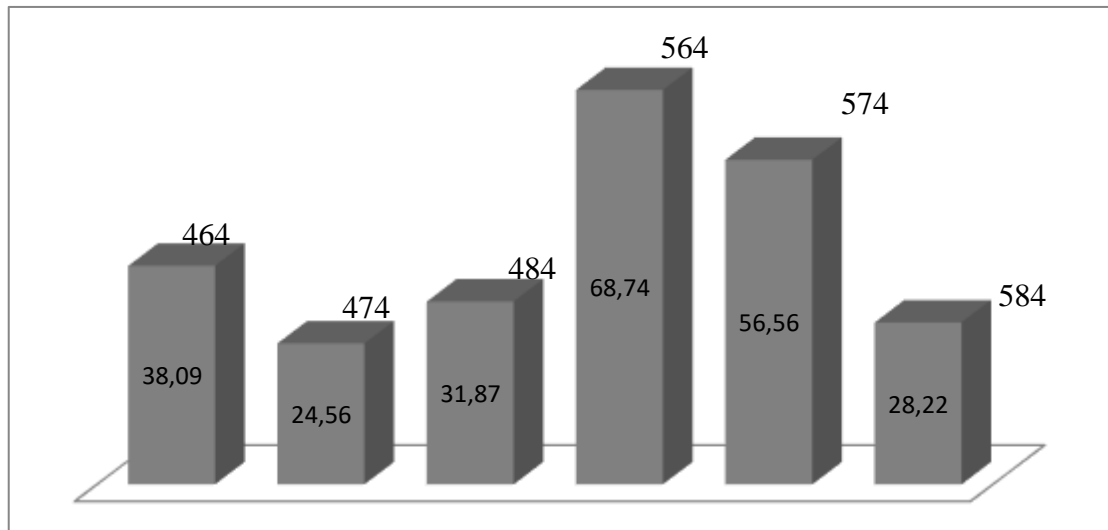


Amostras tratadas com pH 4 por três hora a 60, 70 e 80°C (463;473;483) respectivamente e amostras tratadas em pH 5 por uma hora à 60, 70 e 80°C respectivamente (563; 573; 583)

Diante dos resultados de todas as amostras foi possível verificar que para os tratamentos com o pH 4 o melhor grau de impregnação foi da amostra 463, ou seja, submetida a 60°C por três horas na estufa. A amostra 564 tratada com o pH 5 não só foi a que mais

impregnou dentre o mesmo tempo de tratamento quanto foi a que apresentou maior eficiência de incorporação de corante de todos os tipos de tratamentos.

Figura 8 – Teor de Tartrazina impregnada nas amostras tratadas com pH5 por 4 horas



Amostras tratadas com pH 4 por três horas a 60, 70 e 80°C (463;473;483) respectivamente e amostras tratadas em pH 5 por uma hora à 60, 70 e 80°C respectivamente (563; 573; 583)

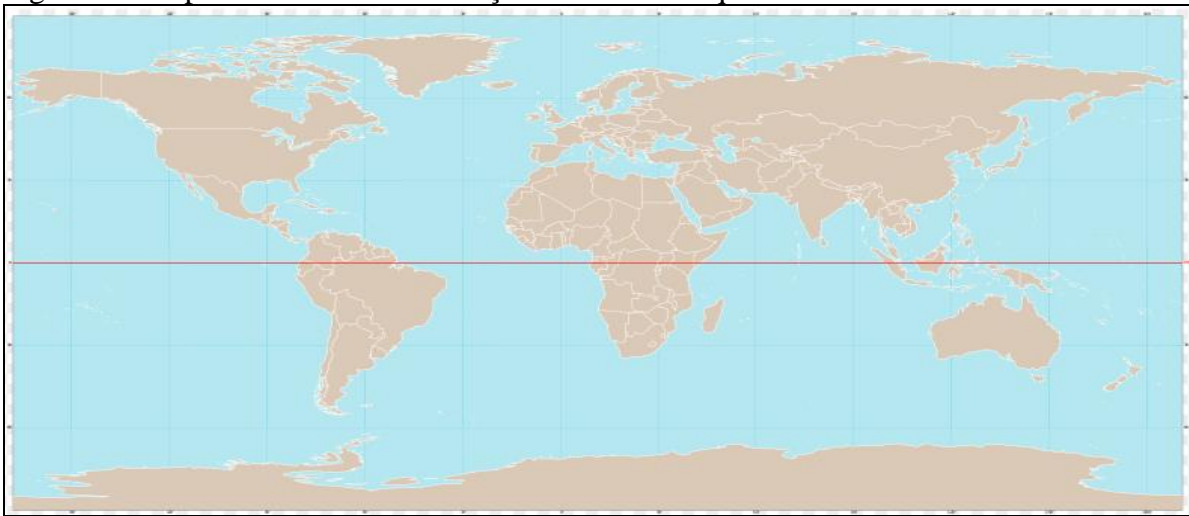
O aumento de temperatura não significa maior incorporação de corante, pois isso variou de acordo com o tipo de tratamento e em alguns momentos o aumento de incorporação ocorria gradualmente em outros não era gradual nem o aumento nem a redução desse efeito.

A maior impregnação do corante ocorreu nas amostras tratadas com o pH 5, confirmando a literatura. Em estudos alguns autores estudaram o efeito do pH na adsorção do corante amarelo de tartrazina e observaram que há melhores resultados em pH's mais próximos do básico. Além desse fator, também pode ter havido interferência do tempo de contato e da concentração utilizada nos tratamentos (Reck *et al.*, 2015; DOTTO, PINTO, 2011). Para Ostroski, Bariccatti e Lindino (2005), observaram que em refrigerantes o corante amarelo de tartrazina perde sua eficiência com o uso de muito tempo de exposição à luz UV e a pH 3, por exemplo, que é ácido. Assim, observando impregnação das amostras de pH 5, podemos inferir que o tempo de exposição à luz UV pode ter sido maior que o determinado para o estudo, ou a incidência solar foi mais intensa durante a exposição desses amidos.

## 4.2 Radiação ultravioleta

As amostras foram dispostas em bandejas de plástico e expostas à radiação ultravioleta utilizando como fonte geradora o sol. A preparação se deu no período compreendido entre julho e outubro. A cidade de Fortaleza - Ce está localizada abaixo da linha do Equador (fig. 9), sendo uma região onde a intensidade de radiação foi em média 18MJ/ m<sup>2</sup> dia, já nos meses de agosto a outubro foi 20 MJ/ m<sup>2</sup>dia (Tiba *et al.*, 2000).

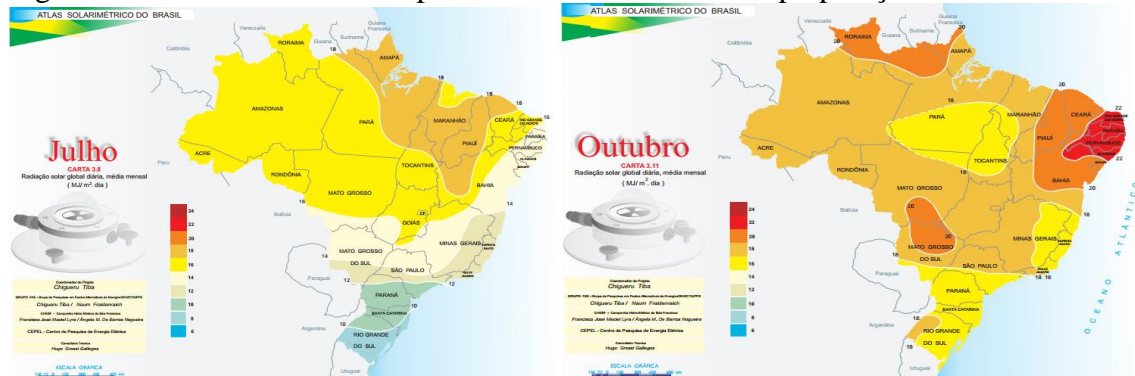
Figura 9 – Mapa mostrando a localização da linha do Equador



Fonte: Internet ([https://commons.wikimedia.org/wiki/File:World\\_map\\_with\\_equator.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:World_map_with_equator.svg))

Na figura (10) está a média de intensidade de radiação solar no país. Observou-se que a intensidade de radiação nos meses que ocorreu a preparação das amostras a intensidade era maior, já que estavam compreendidos na mesma estação climática para a região Nordeste. O que favoreceu a melhor exposição à radiação ultravioleta solar das amostras.

Figura 10 – Atlas solarimétrico para o mês inicial e final de preparação das amostras



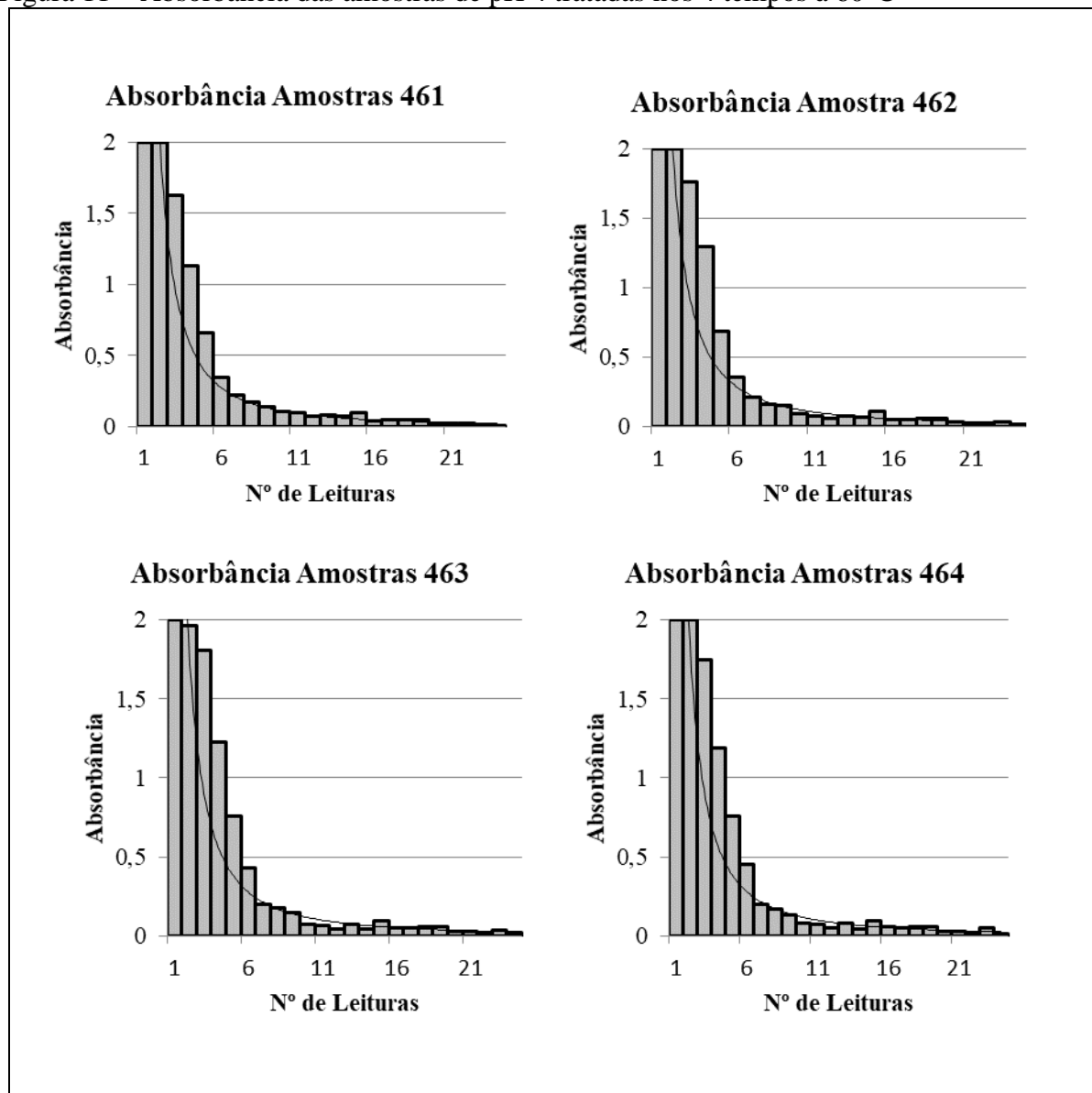
Fonte: TIBA *et al.*, 2000.

### 4.3 Purificação das amostras

As amostras apresentaram diferenças no número de vezes que foram purificadas com água destilada e na forma que diminuía a absorbância em determinado ponto específico para cada tratamento.

Na figura 11 foi observado que o tratamento com o pH 4 na temperatura 60°C as amostras precisaram de 24 processos de purificação até ser retirado o corante que ficou excedente. As amostras se comportaram de modo semelhante na redução do corante que não foi incorporado.

Figura 11 – Absorbância das amostras de pH 4 tratadas nos 4 tempos à 60°C

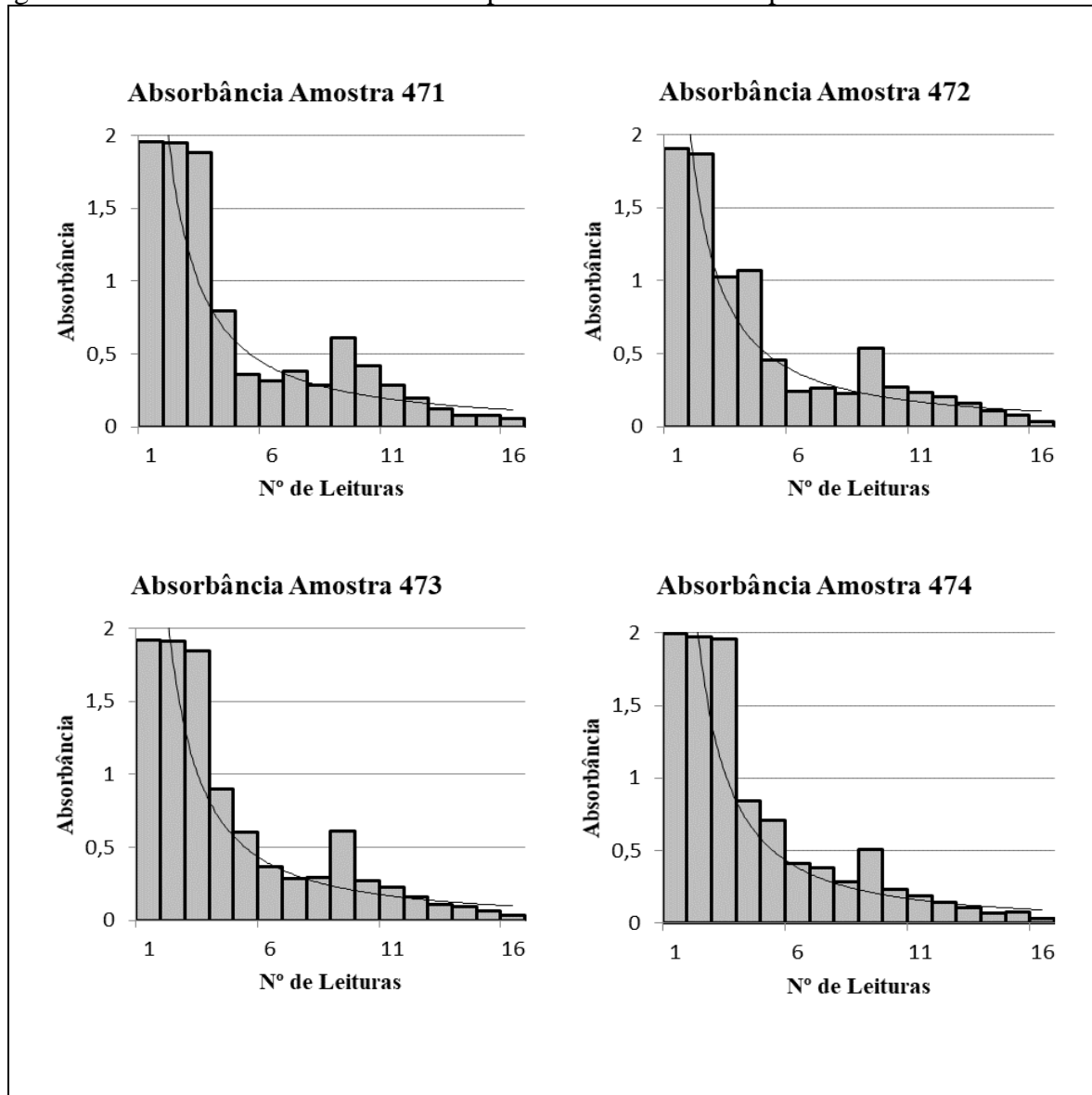


Fonte: elaborado pela autora.



Na figura 12 estão as amostras tratadas com pH 4 em todos os tempos na temperatura de 70°C, onde foram necessários 16 processos de purificação até que todas estivessem no valor mais próximo de zero.

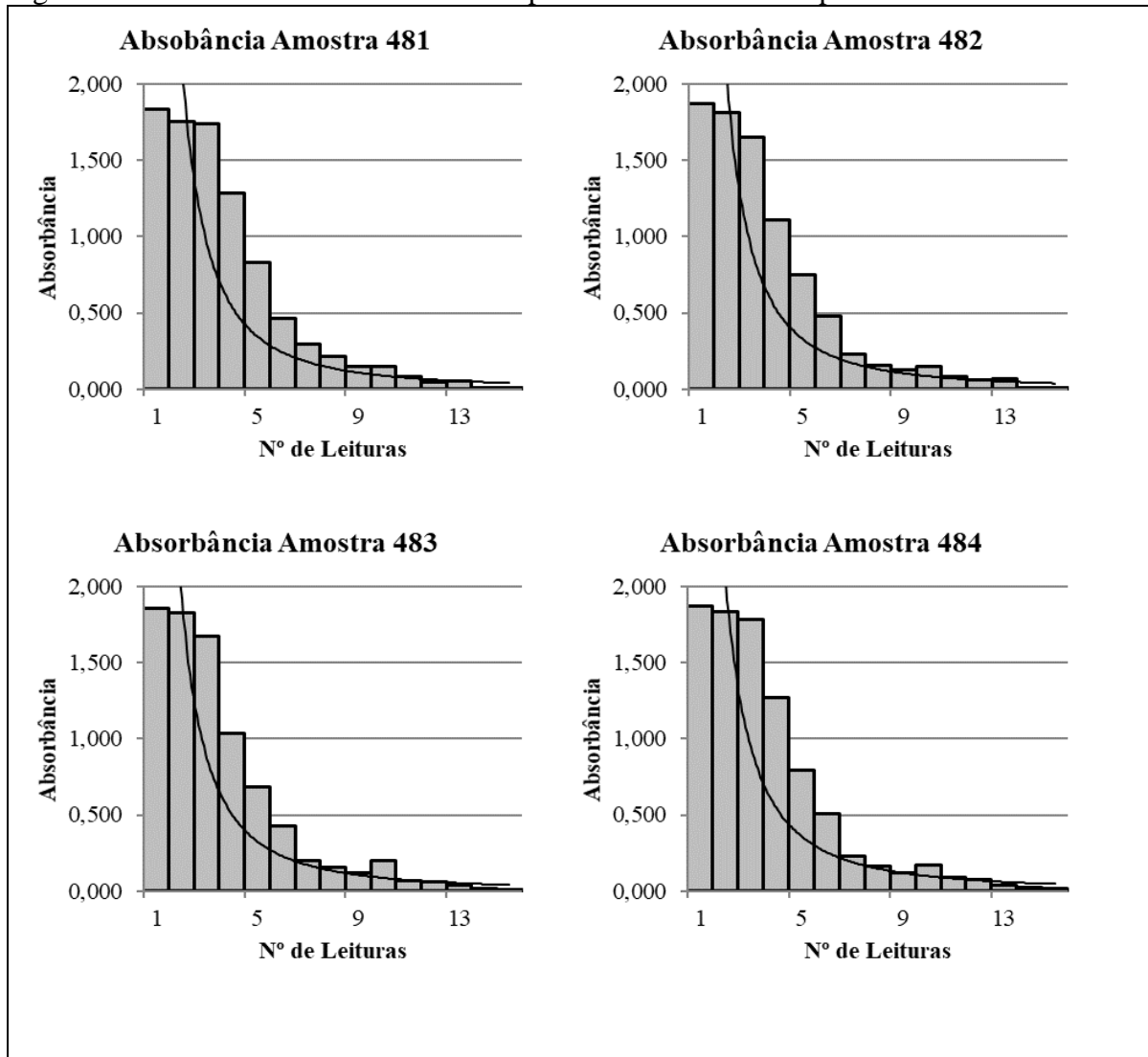
Figura 12 – Absorbância das amostras de pH 4 tratadas nos 4 tempos à 70°C



Fonte: elaborado pela autora.

Para as amostras tratadas com pH 4 à temperatura de 80°C nos quatro tempos observou-se o menor número de leituras no processo de purificação, quando comparadas com todos os tratamentos. Observou-se que as amostras submetidas a esse tratamento expresso na figura 13 obtiveram os maiores teores de tartrazina impregnada na sua estrutura como descrito na tabela 3 a amostra 481 foi a que mais impregnou quando comparada com todas as amostras tratadas com o pH 4.

Figura 13 – Absorbância das amostras de pH 4 tratadas nos 4 tempos à 80°C

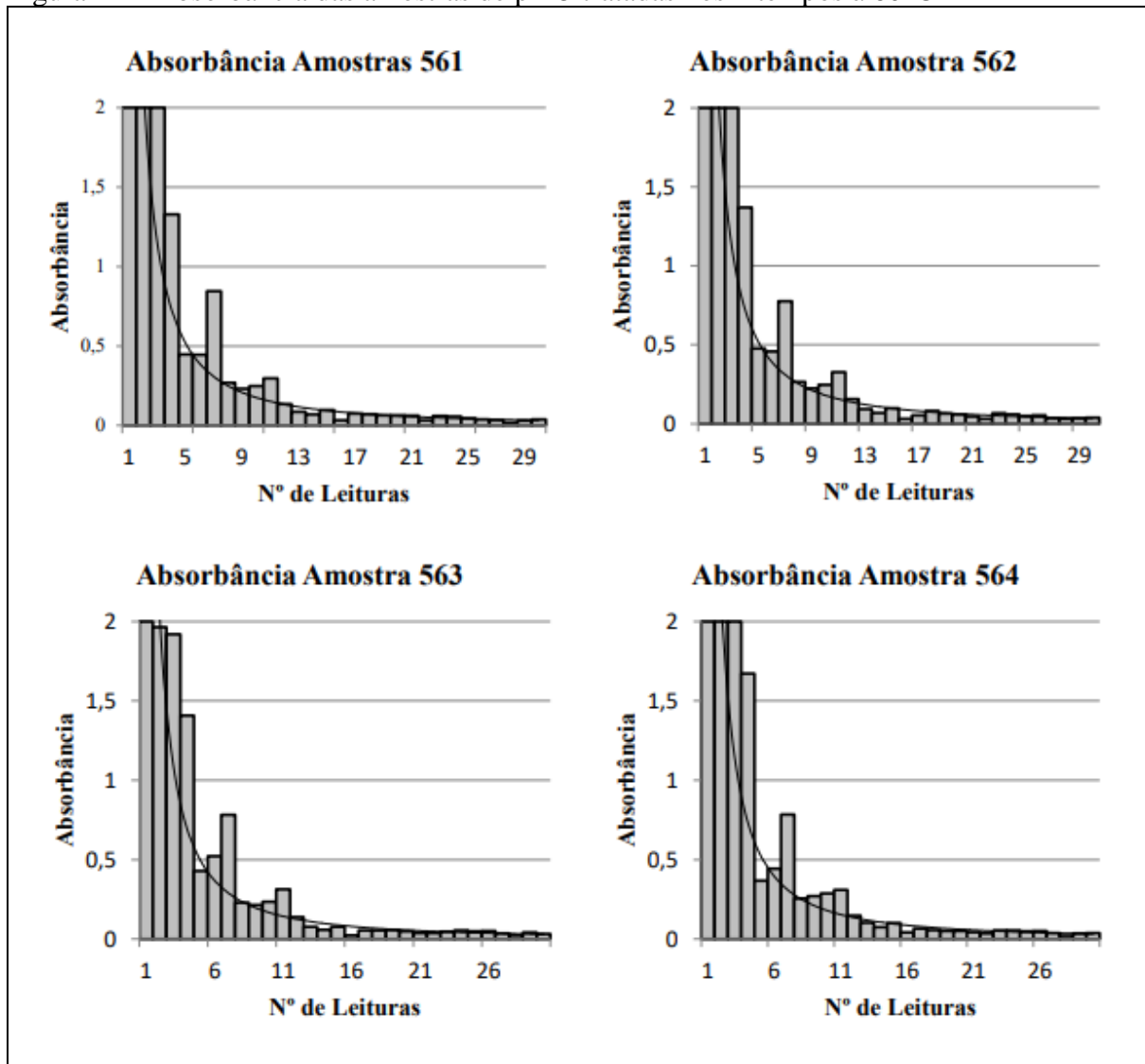


Fonte: elaborado pela autora.

Na etapa 9 de purificação as amostras em todos os tempos tiveram um pico maior, assim uma quantidade maior do corante que não se agregou à estrutura do amido foi extraída. Como o processo foi o mesmo uma hipótese é que a água destilada que foi utilizada estava com o pH mais ácido e em trabalhos na literatura existem dados que mostram a relação do pH com a degradação do corante amarelo de tartrazina (DOTTO & PINTO, 2011; OSTROSKI, BARICCATTI & LINDINO, 2005).

Foi observado (Fig. 14, 15 e 16) que as amostras tratadas com pH 5 precisaram de um número maior de lavagem, o pH pode interferir na forma de absorção do corante e como esse pode ser removido da molécula (Reck *et al.*, 2015).

Figura 14 – Absorbância das amostras de pH 5 tratadas nos 4 tempos à 60°C

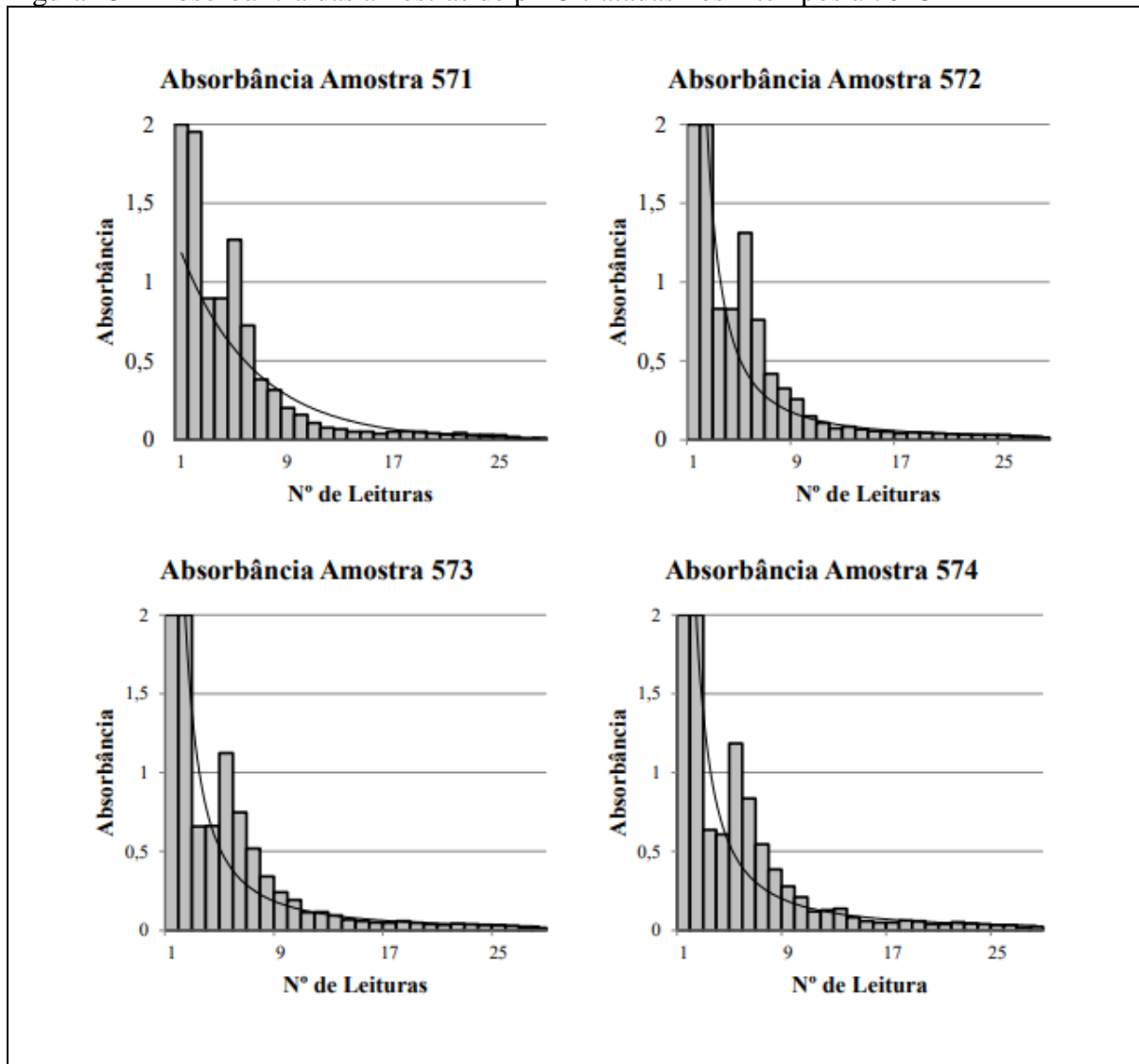


Fonte: elaborado pela autora.

As amostras da figura 14 foram as que passaram pelo maior número de etapas de purificação, mas a amostra 564 obteve o maior grau de impregnação de corante de todos os 24 tratamentos empregados. Assim, o número de lavagem com água destilada não interferiu na capacidade de impregnação do corante.

Nos tratamentos da figura 15 o número de processos de purificação também não foi fator limitante para impregnação do corante no amido de milho, pois o segundo maior grau de agregação do corante na amostra 571 foi de 65,54% (tab. 3). Este valor foi bem próximo do obtido na amostra 564 (68,74%), assim a decisão do tipo de modificação pode ser analisada o custo benefício para uso em escala industrial. Assim, pode-se optar pelo uso de uma temperatura menor por mais tempo ou uma temperatura maior por menos tempo, pois o grau de impregnação é próximo.

Figura 15 – Absorbância das amostras de pH 5 tratadas nos 4 tempos à 70°C



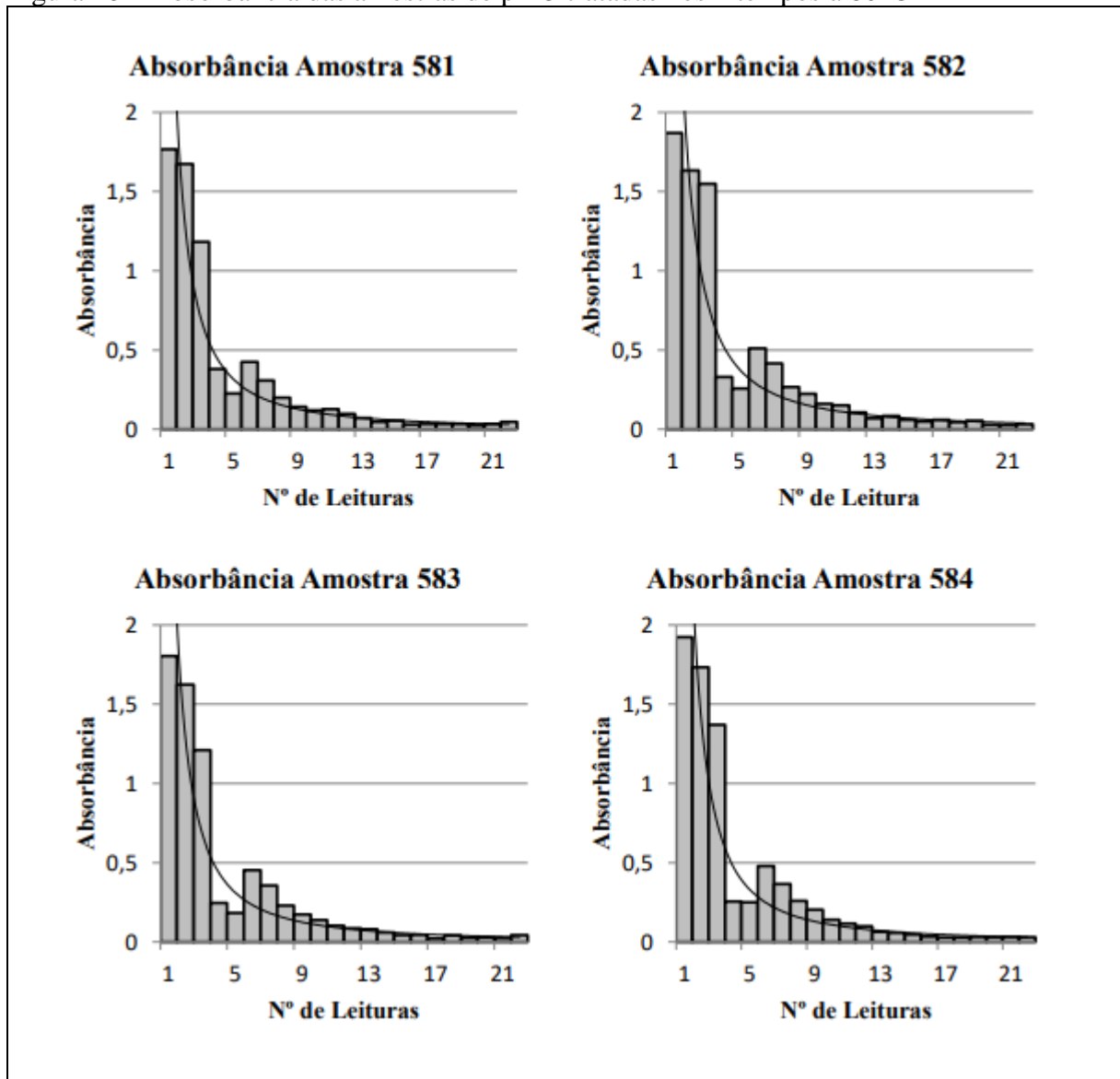
Fonte: elaborado pela autora.

O comportamento de todas as amostras desse tratamento foi semelhante e na 5ª leitura das amostras 571, 572, 573 e 574 onde teve um pico, mas depois continuou evoluindo da mesma forma no decréscimo.

As amostras tratadas com tampão de pH 5, com temperatura de 80°C nos 4 tempos apresentaram comportamento de purificação bem semelhante, observando a figura 16 essa afirmação se torna mais evidente. Até o pico na 6ª leitura foi semelhante em todas as amostras aconteceu para os 4 tratamentos descritos nos gráficos desta figura.

Observou-se que das amostras tratadas com tampão de pH 5, após todas as etapas de tratamento, foi aferido o pH e foram obtidos valores em torno de 3,67. É necessário aprofundar os estudos correlacionando a interação entre o tempo de impregnação, a concentração de corante e número de processos de purificação.

Figura 16 – Absorbância das amostras de pH 5 tratadas nos 4 tempos à 80°C



Fonte: elaborado pela autora.

#### 4.4 Umidade

Segundo BRASIL (2005), os teores obtidos na análise de umidade apresentaram-se dentro do exigido pela legislação brasileira em vigor que determina valor máximo de 14% (p/p). Os teores encontrados na análise para as amostras tratadas com pH 4 foram entre  $8,965^a \pm 0,082$  e  $12,98^b \pm 0,124$ .

As amostras tratadas com tampão de pH 5, com temperatura de 80°C nos 4 tempos apresentaram comportamento de purificação bem semelhante, observando a figura 16 essa afirmação se torna mais evidente. Até o pico na 6ª leitura foi semelhante em todas as amostras aconteceu para os 4 tratamentos descritos nos gráficos desta figura.

Observou-se que das amostras tratadas com tampão de pH 5, após todas as etapas de tratamento, foi aferido o pH e foram obtidos valores em torno de 3,67. É necessário aprofundar os estudos correlacionando a interação entre o tempo de impregnação, a concentração de corante e número de processos de purificação.

Tabela 4 – Percentual de umidade nas amostras tratadas com pH 4 e 5

Amostras <sup>1</sup>	T (°C)	Tempo (h)	Acidez das amostras tratadas com pH4 (mL NaOH N/ 100 g amido)		Amostras	Acidez das amostras tratadas com pH5 (mL NaOH N/ 100 g amido)	
461	60	1	1,52 <sup>e</sup>	± 0,21	561	0,87 <sup>e</sup>	± 0,12
462	60	2	1,74 <sup>de</sup>	± 0,00	562	1,61 <sup>df</sup>	± 0,25
463	60	3	2,03 <sup>d</sup>	± 0,13	563	1,38 <sup>ef</sup>	± 0,25
464	60	4	1,81 <sup>de</sup>	± 0,12	554	1,41 <sup>f</sup>	± 0,11
471	70	1	1,82 <sup>de</sup>	± 0,25	571	4,72 <sup>a</sup>	± 0,25
472	70	2	2,03 <sup>d</sup>	± 0,12	572	1,31 <sup>ef</sup>	± 0,21
473	70	3	1,59 <sup>e</sup>	± 0,12	573	2,47 <sup>c</sup>	± 0,25
474	70	4	1,01 <sup>c</sup>	± 0,12	574	3,19 <sup>b</sup>	± 0,12
481	80	1	0,94 <sup>c</sup>	± 0,12	581	3,19 <sup>b</sup>	± 0,12
482	80	2	1,52 <sup>e</sup>	± 0,00	582	1,95 <sup>cd</sup>	± 0,01
483	80	3	19,81 <sup>b</sup>	± 0,11	583	1,37 <sup>ef</sup>	± 0,12
484	80	4	21,68 <sup>a</sup>	± 0,11	584	0,87 <sup>e</sup>	± 0,01

<sup>1</sup>Médias com mesma letra na linha não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey (p<0,05).

Os percentuais de umidade para amostras tratadas com pH 5 foram entre 11,36<sup>e</sup> ± 0,0832 e 13,66<sup>b</sup> ± 0,0503, que ainda estão na faixa preconizada pela legislação. Observou-se que entre os tratamentos, as amostras tratadas com pH 5 a 70°C nos tempos 1, 2 e 3 foram obtidos os maiores valores de umidade, desse modo, inferiu-se que a mudança de pH e os tempos de reação na estufa podem ter influência na umidade. É necessário um estudo mais aprofundado sobre estas correlações.

#### 4.5 Cinzas

As amostras apresentaram teor de cinzas sem diferença significativa e variou suas médias foram de 0,043<sup>a</sup> ± 0,013 a 0,079<sup>a</sup> ± 0,013, a faixa ficou dentro dos valores da legislação.

#### 4.6 Determinação da Acidez titulável e pH

A acidez apresentou comportamento diferente entre as que foram tratadas com pH 4 e 5. Para o pH 4 as médias da acidez titulável variou entre 0,94<sup>c</sup> ± 0,12 e 21,68<sup>a</sup> ± 0,11.

Observou-se que variaram significativamente, e que as amostras 483 e 484 apresentaram os maiores valores de acidez para o bloco de dado mencionado.

Tabela 5 – Análise da acidez das amostras tratadas com tampão de pH 4 e 5 após etapa de lavagem e reação nas diversas temperaturas e tempos

Amostras <sup>1</sup>	T (°C)	Tempo (h)	Acidez das amostras tratadas com pH4 (mL NaOH N/ 100 g amido)		Amostras	Acidez das amostras tratadas com pH5 (mL NaOH N/ 100 g amido)	
461	60	1	1,52 <sup>e</sup>	± 0,21	561	0,87 <sup>e</sup>	± 0,12
462	60	2	1,74 <sup>de</sup>	± 0,00	562	1,61 <sup>df</sup>	± 0,25
463	60	3	2,03 <sup>d</sup>	± 0,13	563	1,38 <sup>ef</sup>	± 0,25
464	60	4	1,81 <sup>de</sup>	± 0,12	554	1,41 <sup>f</sup>	± 0,11
471	70	1	1,82 <sup>de</sup>	± 0,25	571	4,72 <sup>a</sup>	± 0,25
472	70	2	2,03 <sup>d</sup>	± 0,12	572	1,31 <sup>ef</sup>	± 0,21
473	70	3	1,59 <sup>e</sup>	± 0,12	573	2,47 <sup>c</sup>	± 0,25
474	70	4	1,01 <sup>c</sup>	± 0,12	574	3,19 <sup>b</sup>	± 0,12
481	80	1	0,94 <sup>c</sup>	± 0,12	581	3,19 <sup>b</sup>	± 0,12
482	80	2	1,52 <sup>e</sup>	± 0,00	582	1,95 <sup>cd</sup>	± 0,01
483	80	3	19,81 <sup>b</sup>	± 0,11	583	1,37 <sup>ef</sup>	± 0,12
484	80	4	21,68 <sup>a</sup>	± 0,11	584	0,87 <sup>e</sup>	± 0,01

<sup>1</sup>Médias com mesma letra na linha não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey (p<0,05).

As amostras do tampão de pH 5 diferiram significativamente e os valores variaram de 0,87<sup>e</sup>± 0,01 a 4,72<sup>a</sup>± 0,25. Para o fator ácido não foram obtidos valores altos quando comparado com as amostras citadas anteriormente. Mesmo assim, 571, 573, 574 e 581 apresentaram os maiores valores, desse modo, pode-se inferir que as a temperatura 70°C a partir da segunda hora pode alterar o fator ácido. Valores semelhantes foram encontrados por Marcon *et al.*, (2007), quando estudou sobre amidos fermentados com diferentes concentrações de glicose.

Tabela 6 – Análise do pH das amostras tratadas com tampão de pH 4 e 5 após etapa de lavagem e reação nas diversas temperaturas e tempos

Amostras	T (°C)	Tempo (h)	pH das amostras tratadas com pH4		Amostras	pH das amostras tratadas com pH5	
461	60	1	4,26 <sup>ac</sup>	± 0,02	561	4,46 <sup>a</sup>	± 0,03
462	60	2	4,16 <sup>ac</sup>	± 0,01	562	4,33 <sup>b</sup>	± 0,12
463	60	3	4,12 <sup>abc</sup>	± 0,02	563	4,01 <sup>eg</sup>	± 0,03
464	60	4	4,09 <sup>abc</sup>	± 0,01	554	4,06 <sup>e</sup>	± 0,01
471	70	1	4,05 <sup>abc</sup>	± 0,01	571	3,89 <sup>fg</sup>	± 0,01
472	70	2	3,94 <sup>bc</sup>	± 0,01	572	3,99 <sup>eg</sup>	± 0,00
473	70	3	3,79 <sup>b</sup>	± 0,29	573	3,93 <sup>fg</sup>	± 0,00
474	70	4	3,79 <sup>b</sup>	± 0,29	574	3,91 <sup>fg</sup>	± 0,01
481	80	1	3,99 <sup>bc</sup>	± 0,01	581	3,86 <sup>cf</sup>	± 0,03
482	80	2	3,97 <sup>bc</sup>	± 0,01	582	3,96 <sup>efg</sup>	± 0,00
483	80	3	4,27 <sup>ac</sup>	± 0,00	583	3,75 <sup>cd</sup>	± 0,01
484	80	4	4,35 <sup>a</sup>	± 0,01	584	3,67 <sup>d</sup>	± 0,00

Médias com mesma letra na linha não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey (p<0,05).

As amostras tratadas com tampão de pH 4 se mantiveram mais próximas do inicial, mas diferiram significativamente, como descrito na tabela 6. Analisando os dados pode-se inferir que a variação de tempo de reação em diferentes temperaturas pode afetar o pH final das amostras de amido, além, da qualidade da água destilada empregada no processo de purificação.

As amostras tratadas com o tampão de pH 5 saíram desse pH para uma faixa inferior, variaram de  $4,46^a \pm 0,03$  a  $3,67^d \pm 0,00$ . Inferiu-se que o tratamento com esse tampão pode ter ocorrido formação de ácidos orgânicos que colaboraram para tal mudança.

Os dados de pH encontrados foram semelhantes a produtos fermentados dos estudos de Demiate *et al.* (2000), o qual encontrou para o polvilho azedo de mandioca valores entre 3,5 e 3,7. Valores semelhantes também foram obtidos por Takizawa *et al.* (2004) de 4,27 e Plata Oviedo e Camargo (1995) com o valor de 4,96. Desse modo, o pH é um fator muito variável tanto no amido de milho modificado quanto no polvilho azedo oriundo da mandioca.

#### **4.7 Fração Lipídica**

As amostras não diferiram significativamente, assim foram obtidos valores tanto de amido sem tratamento quanto de amido modificado e as médias dos teores de lipídios ficaram entre  $0,966^a \pm 0,589$  e  $1,246^a \pm 0,076$  que são bem próximos. A modificação do amido não alterou o seu conteúdo lipídico.

#### **4.8 Claridade da Pasta e Tendência a Retrogradação**

A claridade da pasta é uma das principais características físicas no amido sendo de grande relevância para definir qual o uso desse amido na indústria, segundo Alves (2009).

A pasta do amido quanto mais clara possibilita que a luz possa atravessá-la com maior facilidade, pois as ligações entre as cadeias diminuem, de modo oposto acontece quando a pasta é opaca, que contém um grânulo mais organizado e um número maior de ligações entre as cadeias, desse modo, a luz encontrará mais dificuldades em atravessar a pasta. Assim, quanto maior a leitura da transmitância, maior será a transparência da pasta analisada.

Na tabela 7 observou-se o comportamento dos polímeros para essa análise. No bloco de amostras tratadas com pH 4 a 60°C o maior valor foi da amostra 461 e o menor para



a 462, percebeu-se que a temperatura não proporcionou um aumento ou decréscimo gradual da claridade da pasta desses amidos. O oposto aconteceu para os amidos tratados com o mesmo pH na temperatura de 70°C, pois ocorreu um aumento gradual na claridade da pasta com o aumento do tempo que as amostras permaneceram na temperatura citada. Mas para as amostras tratadas a 80°C ocorreu uma diminuição da claridade com o aumento do tempo de exposição a temperatura referida.

As amostras tratadas com o pH 5 não apresentaram um padrão linear de aumento ou redução da claridade da pasta. Desse modo, a maior claridade da pasta, quando comparado com todas as amostras, foi do amido 563 e a menor foi para a amostra 583.

Diferente do que ocorreu nos blocos do pH 4 ocorreu mais linearidade tanto para as amostras q aumentaram a claridade da pasta com o aumento do tempo de reação na estufa, como as que reduzira. Assim, não podemos preconizar que o aumento da temperatura proporciona aumento ou redução da claridade de pasta de forma homogênea e linear.

Tabela 7 – Dados da claridade da pasta

Amostras	Claridade da Pasta (T)			Amostras	Claridade da Pasta(T)		
<b>461</b>	8,27	±	0,34	<b>561</b>	8,19	±	0,00
<b>462</b>	7,73	±	0,03	<b>562</b>	7,73	±	0,26
<b>463</b>	8,01	±	0,05	<b>563</b>	14,43	±	3,56
<b>464</b>	7,81	±	0,00	<b>564</b>	7,29	±	0,15
<b>471</b>	7,93	±	0,07	<b>571</b>	3,87	±	1,94
<b>472</b>	8,37	±	0,08	<b>572</b>	3,41	±	1,71
<b>473</b>	8,39	±	0,05	<b>573</b>	7,57	±	0,54
<b>474</b>	9,77	±	0,03	<b>574</b>	7,39	±	0,28
<b>481</b>	8,97	±	0,14	<b>581</b>	4,19	±	2,09
<b>482</b>	8,39	±	0,00	<b>582</b>	5,17	±	2,61
<b>483</b>	5,51	±	0,00	<b>583</b>	1,93	±	1,93
<b>484</b>	6,37	±	0,03	<b>584</b>	10,39	±	0,29

Os valores obtidos representam as médias e o erro entre as amostras

Os ciclos de congelamento foram realizados para demonstrar a capacidade do gel dos amidos a retrogradar. Nas amostras 461 a 464 a tendência de retrogradação foi semelhante para as 4 amostras. Já nas amostras 471 a 474 houve um aumento na retrogradação do amido na amostra 474. As amostras de 481 a 484 apresentaram diferença na amostra 483. Os amidos tratados com pH 5 apresentaram aumento na retrogradação nas amostras 563, 572 e 583, as amostras apresentam diferenças nas suas médias.

A tendência à retrogradação foi atestada após a elaboração dos biscoitos tipo “peta”, onde as amostras apresentaram resistência a essa propriedade de retrogradar. Foi observado que comparando com biscoito elaborado com amido de milho sem tratamento, as amostras de amido trados apresentaram biscoitos que eram susceptíveis à quebra sem muita

resistência. Mas esse fato precisa ser comprovado por meio de testes seguindo metodologia oficial para assegurar a validade da informação obtida de uma análise empírica. Esse fato ocorreu nos biscoitos mesmo após vários meses após serem elaborados.

Tabela 8 – Dados da tendência a retrogradação

Amostras	1º Ciclo			Amostras	2º Ciclo		
461	8,27	±	0,34	461	2,63	±	0,17
462	7,73	±	0,03	462	2,77	±	0,33
463	8,01	±	0,05	463	2,39	±	0,05
464	7,81	±	0,00	464	4,43	±	2,03
471	7,93	±	0,07	471	2,37	±	0,07
472	8,37	±	0,08	472	2,39	±	0,15
473	8,39	±	0,05	473	2,27	±	0,03
474	9,77	±	0,03	474	3,57	±	1,02
481	8,97	±	0,14	481	2,39	±	0,05
482	8,39	±	0,00	482	3,59	±	1,10
483	5,51	±	0,00	483	3,33	±	0,92
484	6,37	±	0,03	484	2,43	±	0,17
561	8,19	±	0,00	561	2,27	±	0,03
562	7,73	±	0,26	562	2,27	±	0,09
563	14,43	±	3,56	563	4,97	±	0,72
564	7,29	±	0,15	564	2,89	±	0,39
571	3,87	±	1,94	571	3,59	±	0,71
572	3,41	±	1,71	572	2,19	±	0,05
573	7,57	±	0,54	573	3,67	±	0,89
574	7,39	±	0,28	574	2,17	±	0,12
581	4,19	±	2,09	581	3,87	±	0,84
582	5,17	±	2,61	582	2,33	±	0,03
583	1,93	±	1,93	583	9,13	±	0,03
584	10,39	±	0,29	584	3,01	±	0,05

Fonte: elaborado pela autora.

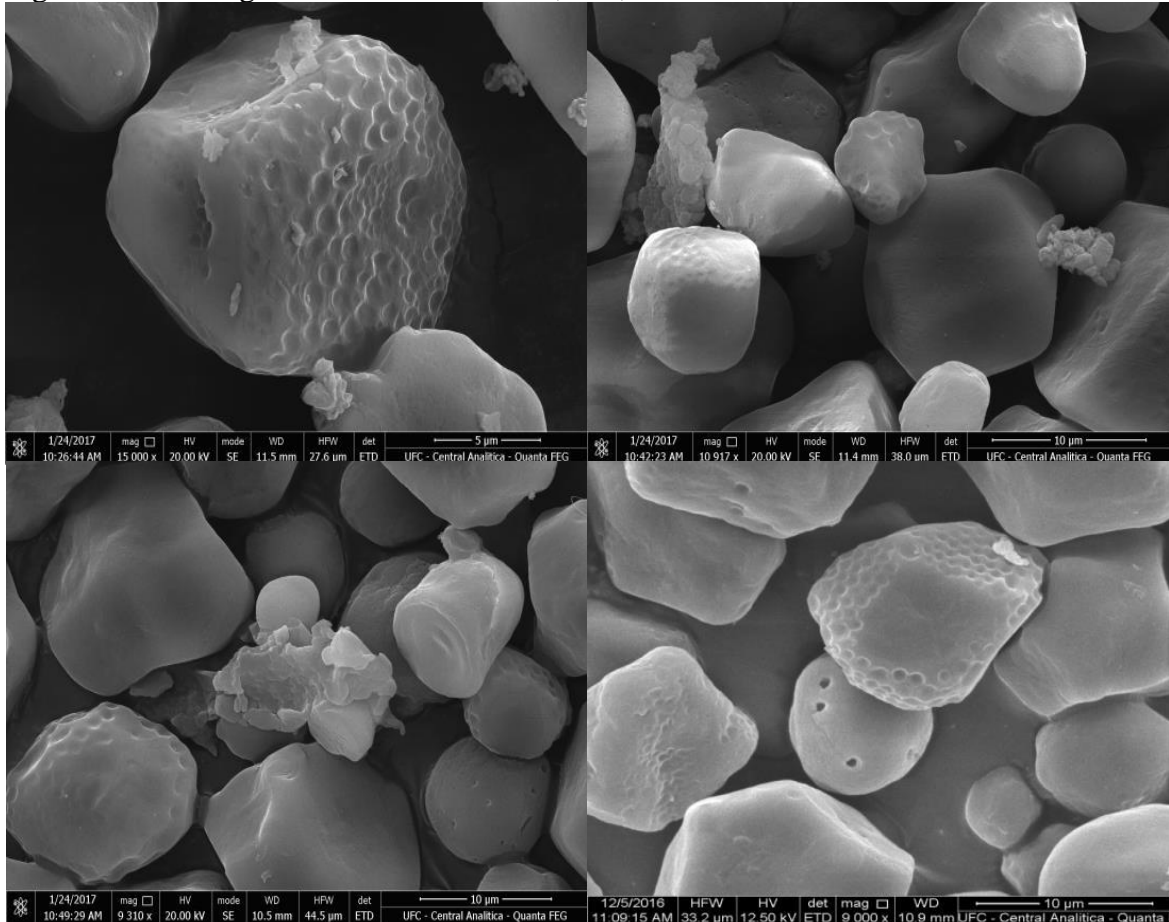
Com a comprovação da resistência a retrogradação, o amido pode ter aplicação direta em produtos da área de panificação que tendem a retrogradar em velocidade acelerada. Dependendo das condições a velocidade dessa reação pode ser duplicada, como é o caso quando o produto passa por um processo de congelamento.

#### 4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias apresentaram as formas dos grânulos, onde em algumas não havia grande expressividade nas mudanças, mas algumas alterações na superfície do grânulo sugerem que aconteceu um ataque ácido na estrutura, o que já foi observado em outros estudos com amido de mandioca, para Vatanasuchart *et al.* (2003) o ataque ácido e a irradiação com UVB (onda média de 320-280 nm) e UVC (onda curta de 280-100 nm) não modificam o formato dos grânulos, mas são responsáveis pelas perfurações na superfície das

amostras analisadas. A oxidação provocada pela radiação eletromagnética contribuiu na danificação na superfície do grânulo, como descrito por Sukhija, Singh e Riar (2016) quando estudaram amido de um rizoma.

Figura 17 – Micrografias das amostras 461, 462, 463 e 464



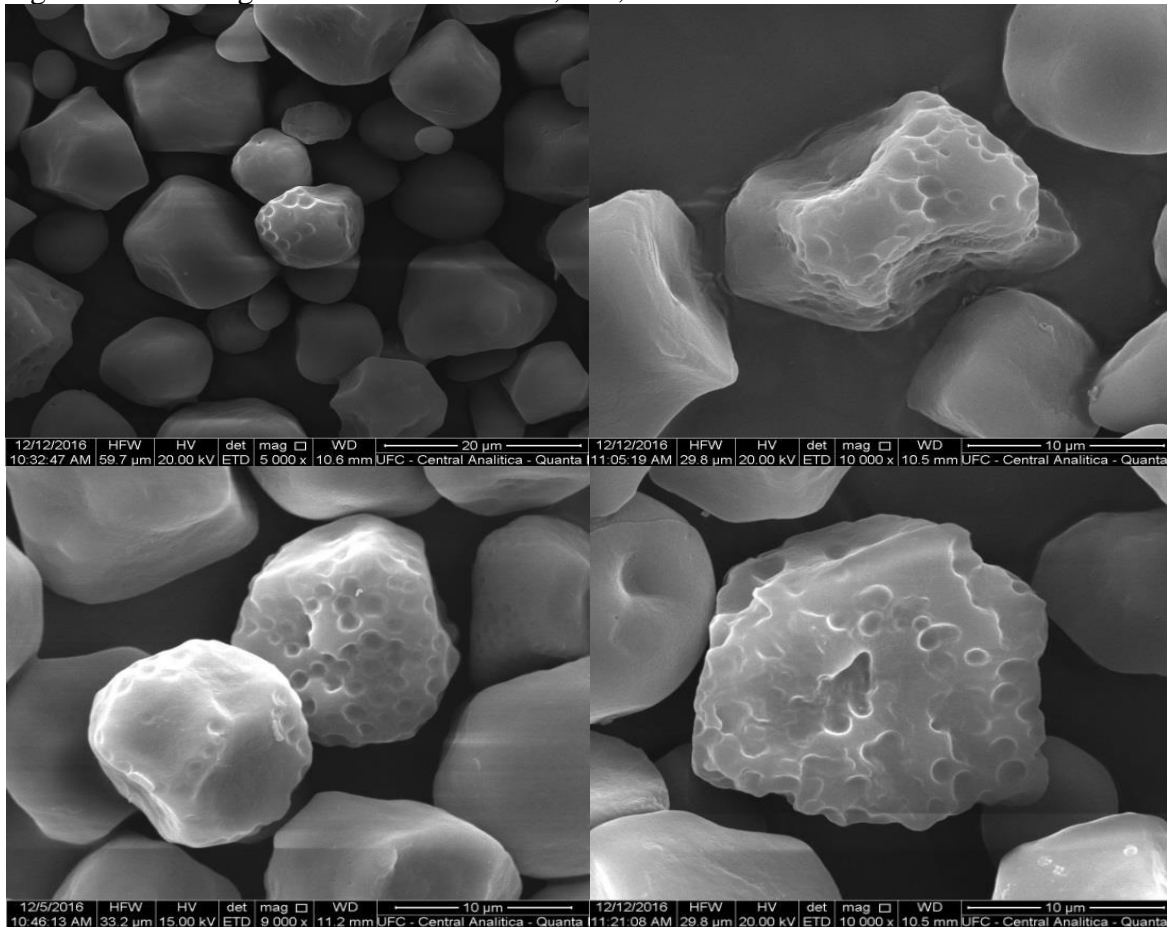
Amostra 461, 462, 463, 464, magnificação variou de 9000 x a 15000x. Microscópio Quanta FEG

A figura 17 mostra como os grânulos do amido ficaram após o ataque ácido, oxidativo e físico. Todas as amostras apresentaram danificações na superfície. Segundo Wang, Powell, Oates (1995), tais aberturas podem influenciar em características desse polímero, sendo uma delas o fato de favorecer a entrada de enzimas no interior do grânulo.

O tempo e a temperatura, além da ação do pH foi capaz de danificar o grânulo de amido de forma muito intensa, assim o composto cromóforo reagiu com a estrutura do amido com poder devastador nas condições em que a amostra 474 foi submetida, pois a estrutura do grânulo foi muito prejudicada. Na figura 18 foi observado que todas as amostras apresentaram danos em sua estrutura, o que sugere que o aumento da temperatura pode contribuir de forma direta na erosão causada no grânulo do amido.

São necessários estudos mais aprofundados para analisar, de modo separado, a ação de cada variável e o quanto a associação de variáveis pode ocasionar um dano de maior ou menor intensidade no amido de milho. Desse modo, observar o quanto os tratamentos podem interferir nas propriedades dos amidos, bem como, a influência de cada tratamento para a expansão do amido, por exemplo.

Figura 18 – Micrografias das amostras 471, 472, 473 e 474

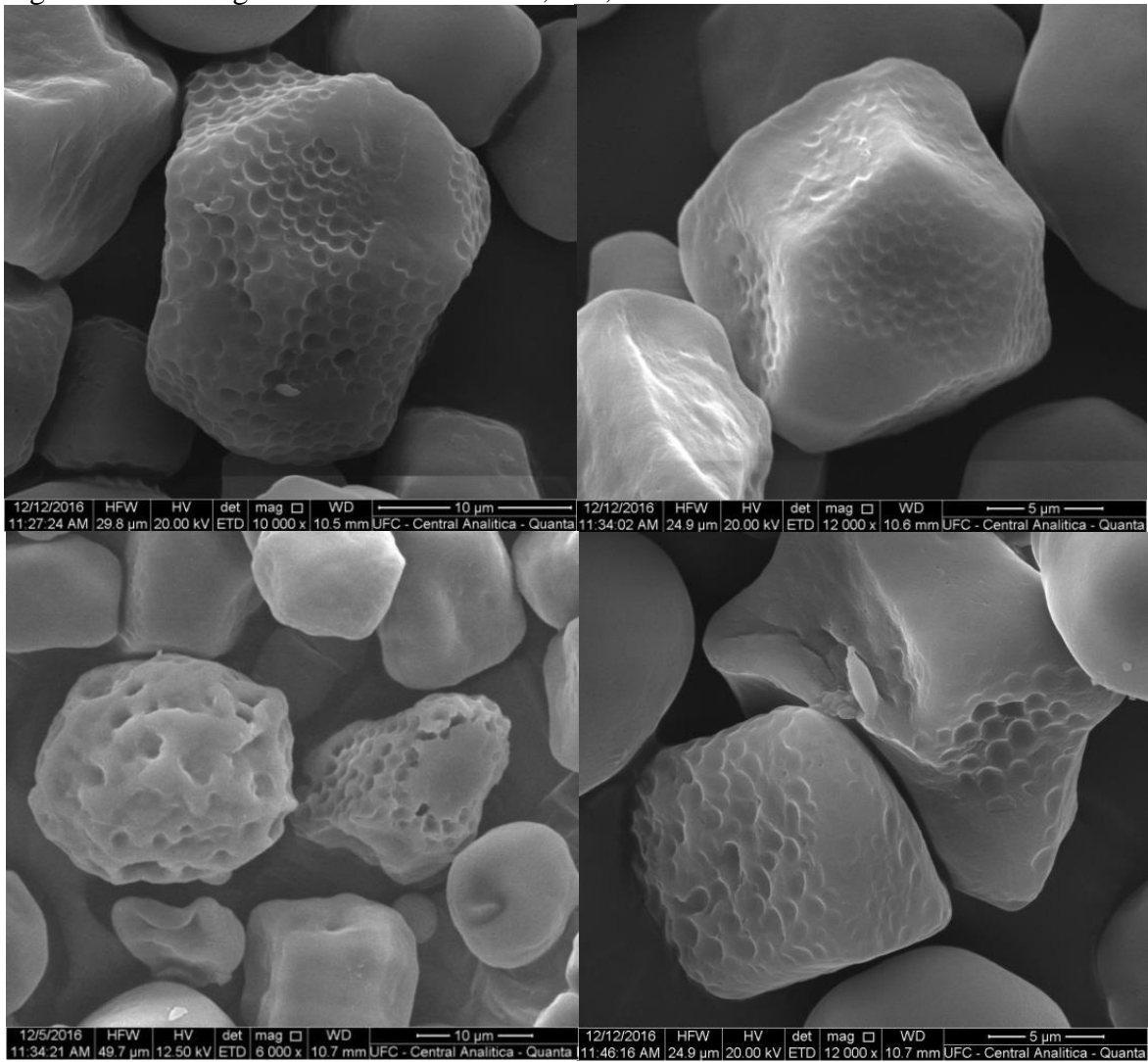


Amostra 471, 472, 473, 474, magnificação variou de 4016 x a 9000x. Microscópio Quanta FEG.

O aumento do tempo de reação na estufa provocou maior corrosão nas amostras tratadas na temperatura de 70°C e com pH4. Portanto, se faz necessário aprofundar os estudos relativos à ação da temperatura e do composto cromóforo na estrutura do grânulo de amido e o resultado disso nas suas propriedades.

O composto cromóforo associado ao tratamento que foi empregado com tampão de pH 4 e temperatura de 80 °C promoveu uma mudança muito acentuada na superfície do grânulo do amido. Segundo Liu, Gu, Hong, Cheng (2017) e Hong, Liu, Gu (2015) o uso de diferentes temperaturas interfere na intensidade da danificação na superfície do grânulo do amido, o que foi comprovado com as micrografias obtidas.

Figura 19 – Micrografias das amostras 481, 482, 483 e 484

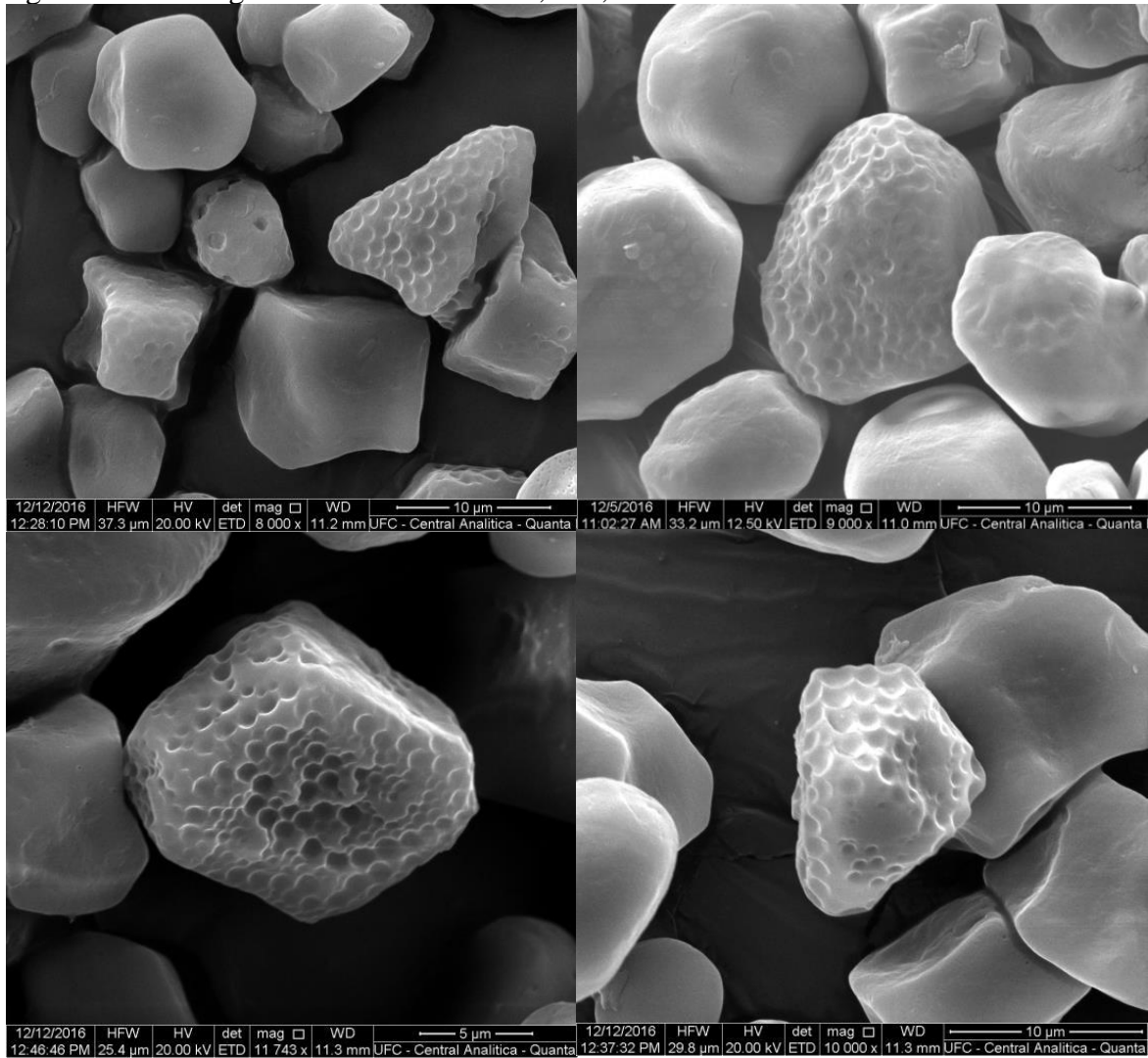


Amostra 481, 482, 483, 484, magnificação variou de 4016 x a 9000x. Microscópio Quanta FEG.

A ação do pH, do cromóforo e da temperatura de reação resultaram nas danificações à estrutura do amido como foi observado nas figuras 17, 18 e 19. E esse grupo de variáveis apresentou uma ação erosiva muito intensa nas amostras 471, 473 e 474. Observou-se que o tratamento realizado com a temperatura de 80°C foi responsável por atacar a superfície das amostras tratadas nos quatro tempos, mas com uma força muito grande nos amidos 481, 483 e 484.

Todas as amostras (561, 562, 563 e 564, respectivamente) apresentadas na figura 20 foram observadas erosão na superfície dos grânulos de amido. Na amostra 563 foi observada danificação maior no grânulo quando comparada com as outras desse mesmo grupo analisado.

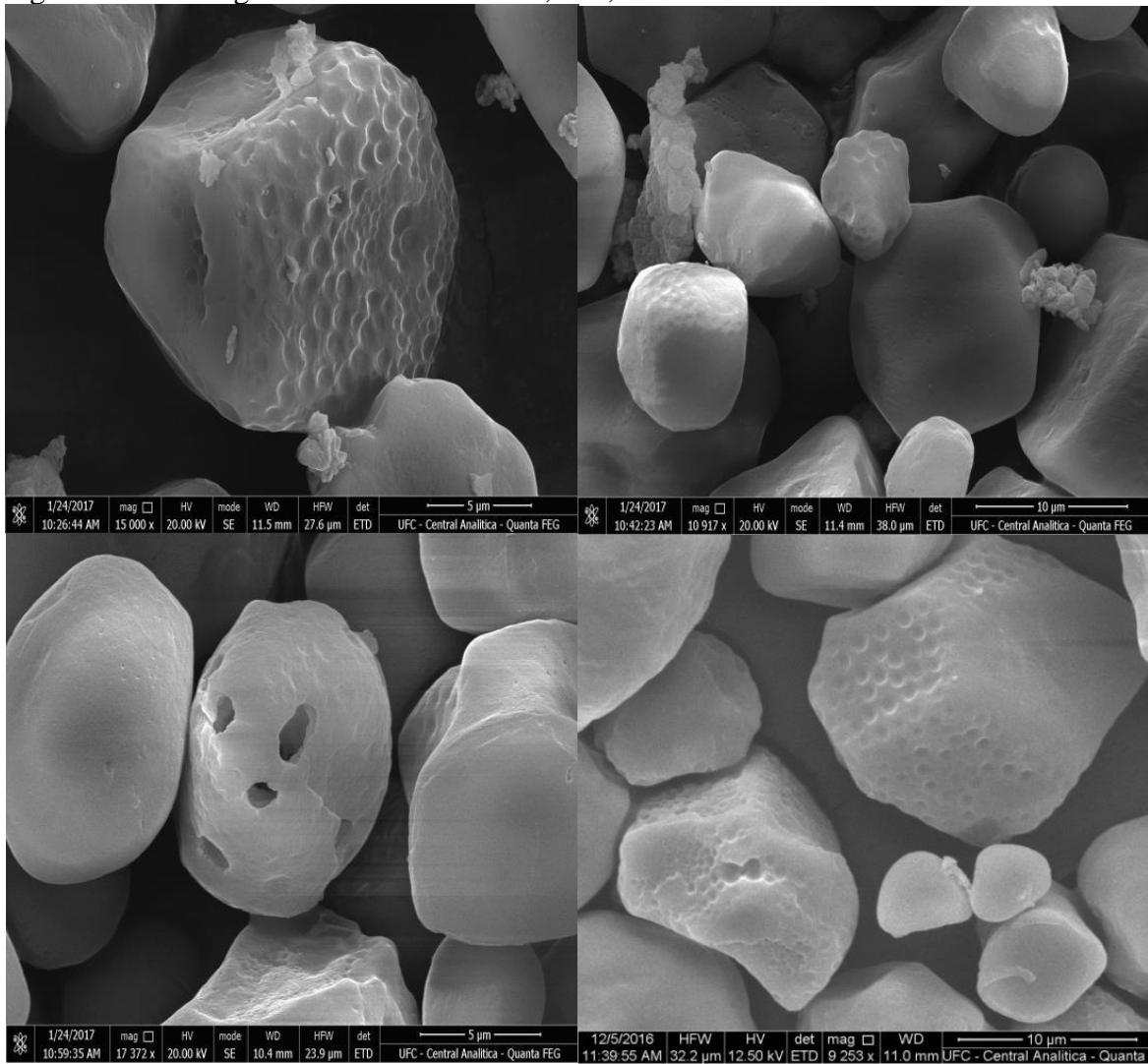
Figura 20 – Micrografias das amostras 561, 562, 563 e 564



Amostra 561, 562, 563, 564, magnificação variou de 8000 x a 11743x. Microscópio Quanta FEG.

A amostra 573 (fig. 21) apresentou uma danificação ainda mais intensa quando comparada com as outras micrografias. Assim, a relação pH, acidez, composto cromóforo, oxidação e diferentes temperaturas de reação causam danos de proporções diferentes de acordo com cada tratamento. Mas as diferentes temperaturas utilizadas não expressam danificações proporcionalmente ao aumento da temperatura, por exemplo. É necessário aprofundar os estudos relativos a cada variável utilizada nesse estudo para saber qual o efeito destas no amido.

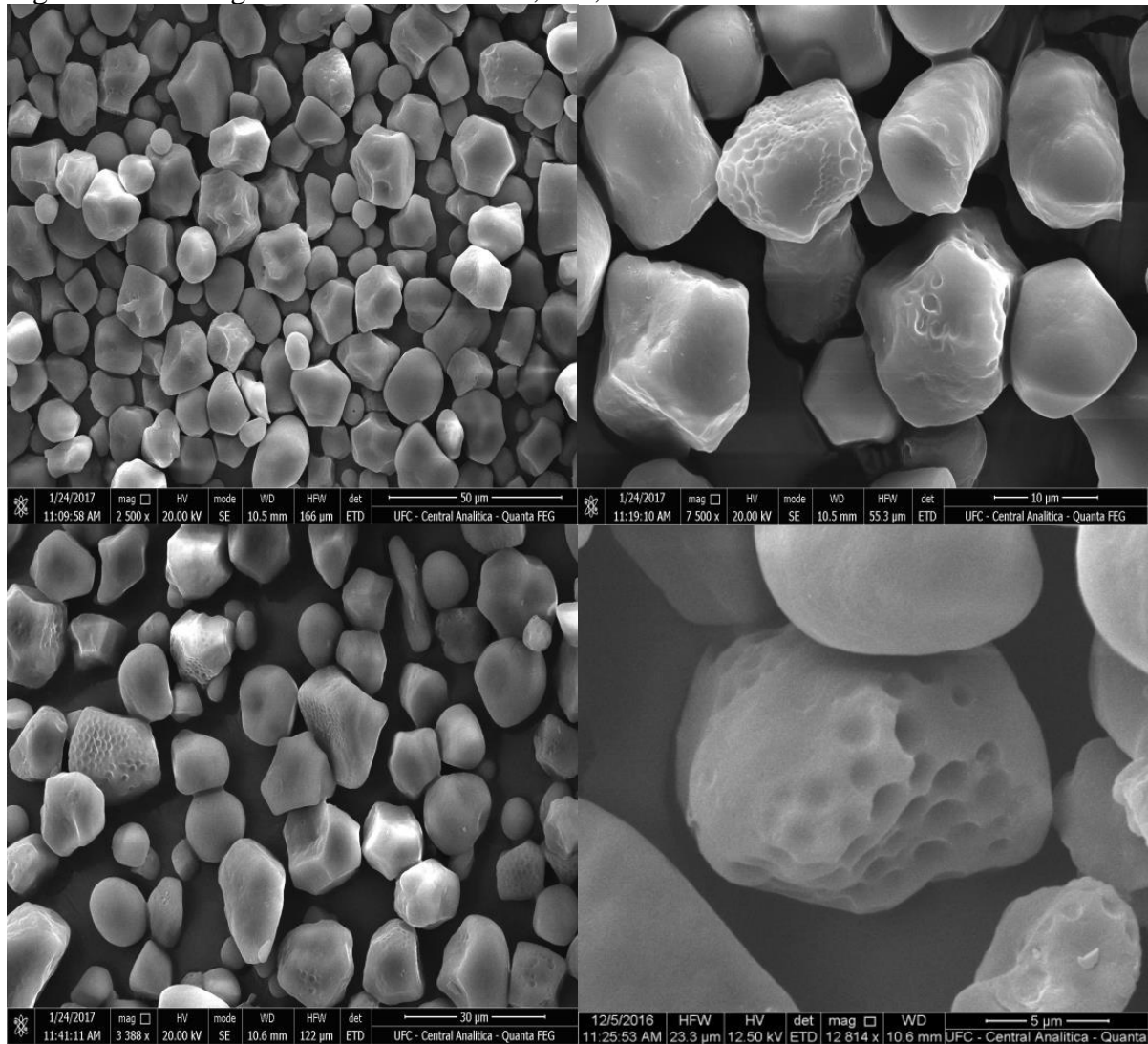
Figura 21 – Micrografias das amostras 571, 572, 573 e 574



Amostra 571, 572, 573, 574, magnificação variou de 9253x a 17372 x. Microscópio Quanta FEG.

Na figura 22 observou-se que o aumento da temperatura não causou danos à estrutura do amido, quando comparados com as amostras de tratamento semelhante com o tampão de pH 4, onde ocorreram danos visíveis microscopicamente, na estrutura do amido. Assim, o tratamento mais ácido possibilitou maior corrosão no grânulo quando comparado com os amidos tratado com o tampão de pH 5. A mudança causada na estrutura do amido tratado com ácido foi observada por Benica (2008) em seu estudo.

Figura 22 – Micrografias das amostras 581, 582, 583 e 584



Amostra 581, 582, 583, 584, magnificação variou de 9000 x a 15000x. Microscópio Quanta FEG

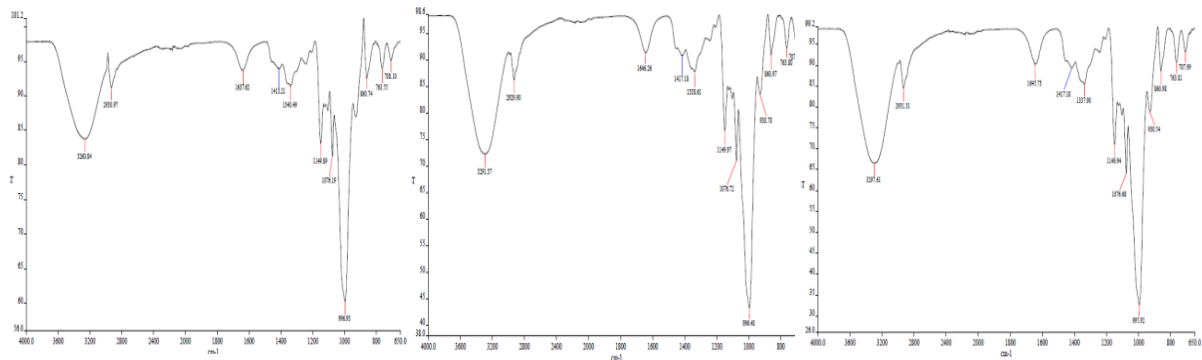
#### 4.10 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros obtidos para a maioria das amostras de amido de milho submetidas ao tratamento em pH ácido com adição ao corante amarelo de tartrazina, quando comparados com o espectro da amostra padrão, permitiu visualizar poucas alterações estruturais (figura 23), apresentando-se com o aspecto característico observado para os polissacarídeos (TATTIYAKUL *et al.*, 2012).

Foi observada a banda larga em frequências aproximadas de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , com pequenas variações para valores superiores ou inferiores. Este pico corresponde ao grupo funcional hidroxila, pertencentes às moléculas de amido.



Figura 23 – Difratomogramas das amostras 464, 474 e 484

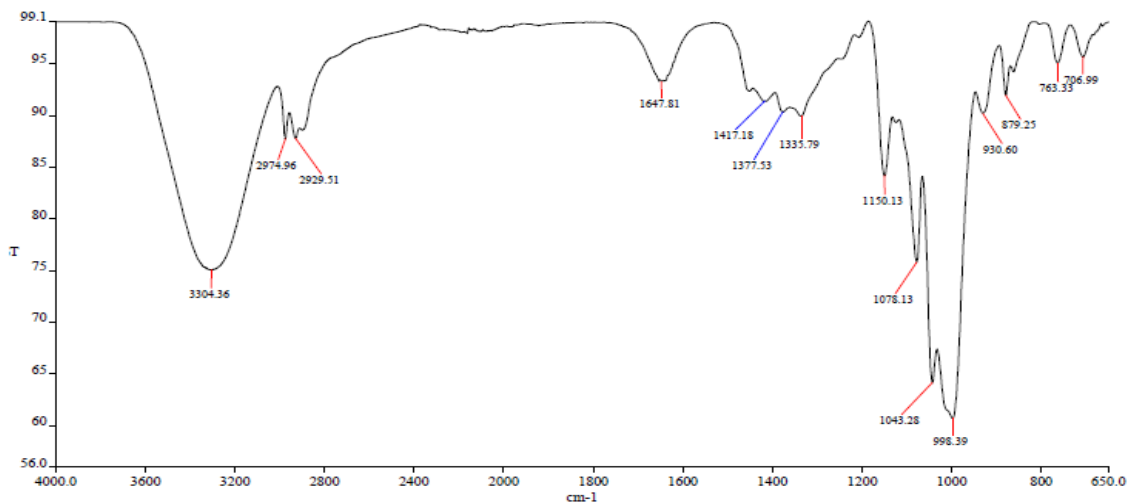


Fonte: Autor

Atribui-se a banda situada próxima à frequência de 2900  $\text{cm}^{-1}$  ao estiramento assimétrico da ligação C-H e as bandas de deformação angular desta ligação aparecem nas regiões compreendidas entre as frequências de 1300  $\text{cm}^{-1}$  a 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

De maneira geral, moram visualizadas nas demais regiões dos espectros, as características comuns para todos os carboidratos, sendo diferenciadas de acordo com grupos funcionais que caracterizam a molécula de amido.

Figura 24 – Difratomograma da amostra tratada com pH4, por 4 horas à 90°C



Fonte: Autor

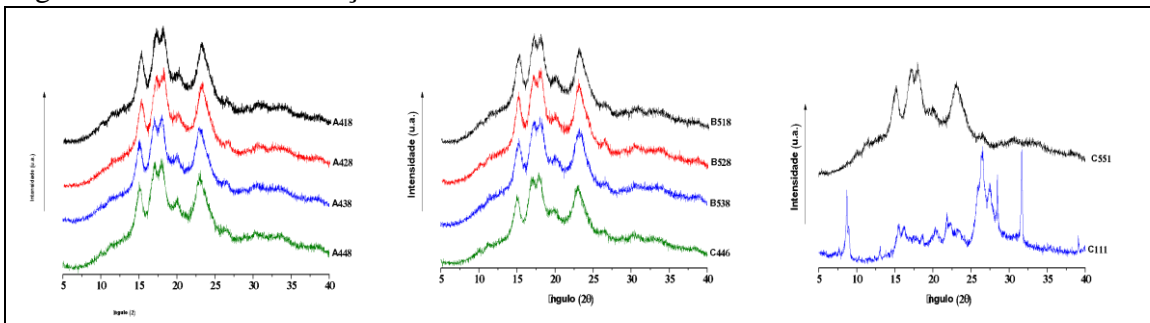
O espectro obtido (figura 24) para a amostra tratada com temperatura 90°C por 4 horas, submetida ao tratamento em pH 4 com concentração do cromóforo amarelo de tartrazina de 0,3% (p/v) apresentou uma nova banda em torno da frequência de 2900  $\text{cm}^{-1}$ , sugerindo a formação de um novo estiramento C-H promovendo alterações na molécula original, todavia não foi observado o aumento no índice de expansão, quando foram elaborados biscoitos produzidos a partir desta amostra.

#### 4.11 Difração de Raios X

Analisando os resultados da difração de raios X não foram observadas modificações relevantes na estrutura do amido (figura 25). Muitos pesquisadores afirmam que tratamentos com ácidos não modificam a cristalinidade dos grânulos (SEGURA; SIRA, 2003). O tratamento ácido, segundo Spier (2010), tem ação de reduzir o peso molecular ocasionado por uma ruptura nas ligações glicosídicas, mas este fato não influencia na estrutura cristalina do grânulo do amido.

As amostras analisadas foram do tratamento com tampão de pH 4 e 5 em todas as temperaturas e todas tratadas na estufa de circulação forçada de ar.

Figura 25 – Perfis de difração de raios X em amido de milho modificado



Fonte: Autor

Portanto, os tratamentos realizados no amido não foram suficientes para modificar os padrões de difração do polímero, assim, o ataque ácido e a oxidação ocorrida na exposição à radiação UV não alteram estes padrões de difração (VATANASUCHART *et al.*, 2003).

Para causar danos à região cristalina seria necessária uma hidrólise ácida por mais de 72 horas, assim os anéis da estrutura amorfa seriam quebrados causando danos na região cristalina, de acordo com Utrilla - Coello *et al.*, (2014). Como o tratamento do presente estudo não foi tão prolongado quanto no estudo citado, a região cristalina e amorfa não foi alterada.

#### 4.12 Volume Específico

Os biscoitos não apresentaram resultado satisfatório, pois obtiveram volume específico menor que 2mL/g tanto para os elaborados com o amido de milho modificado quanto com amido de milho sem tratamento (figura 26). Mas apresentaram uma resistência a retrogradação e ficaram quebradiços tanto após resfriarem quanto depois de passados mais de 90 dias depois de elaborados.

Figura 26 – Biscoitos elaborados com amidos de diversos tratamentos e em todas as formulações



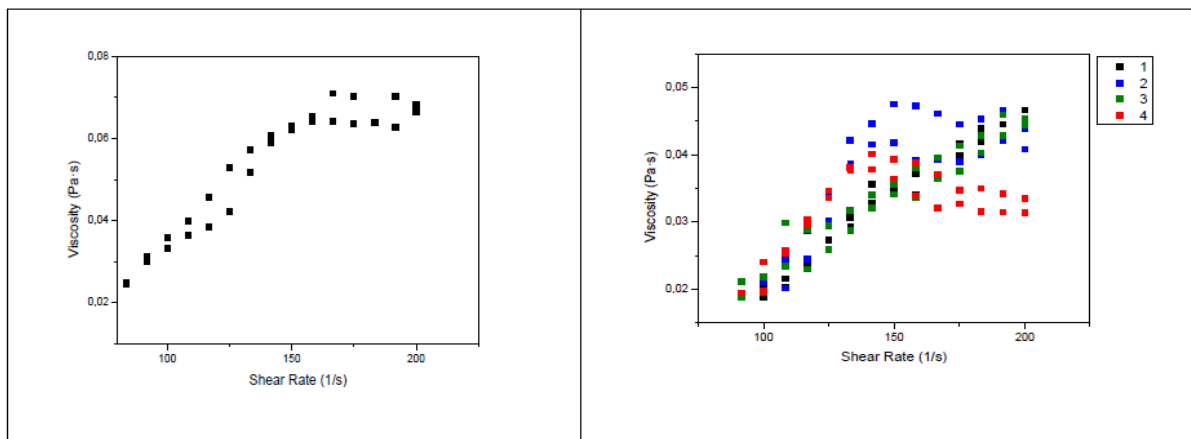
Fonte: Autor

É possível observar que a expansão não ocorreu como almejada, além disso, os biscoitos ficaram quebradiços e apresentaram superfícies rachadas.

#### 4.13 Reologia

As amostras em geral não assumiram um modelo reológico homogêneo que as caracterize como um dos modelos reológicos padrões. As figuras 27, 28, 29, 30, 31 e 32 apresentam as viscosidades dos géis formados pelos amidos de todos os tratamentos.

Figura 27 – Reogramas dos amidos 461, 462, 463 e 464 comparados com o amido de milho sem tratamento



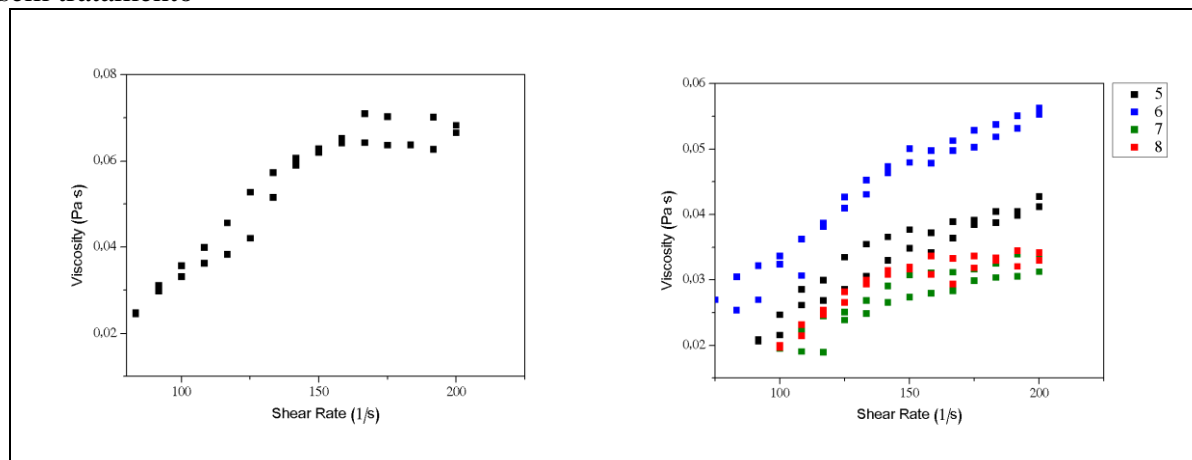
Fonte: Autora

Na figura 27 as amostras oscilaram entre um fluido com tendência dilatante para as amostras 461 e 463 e pseudoplástico para as amostras 462 e 464, porém apresentando esse comportamento com uma taxa de deformação entre 80 e 100 s<sup>-1</sup>.

As amostras 461 e 463 apresentam comportamento de modelo reopédico até um ponto de máximo, e a partir desse ponto começaram a apresentar um comportamento de modelo tixotrópico, ou seja, o fluido vai espessando até um máximo e depois afina.

O fluido nas amostras 462 e 464 apresentam comportamento no modelo reopédico até um ponto onde começa a oscilar entre tixotrópico e reopédico, e finalmente, passou a ter um comportamento totalmente tixotrópico.

Figura 28 – Reogramas dos amidos 471, 472, 473 e 474 comparados com o amido de milho sem tratamento



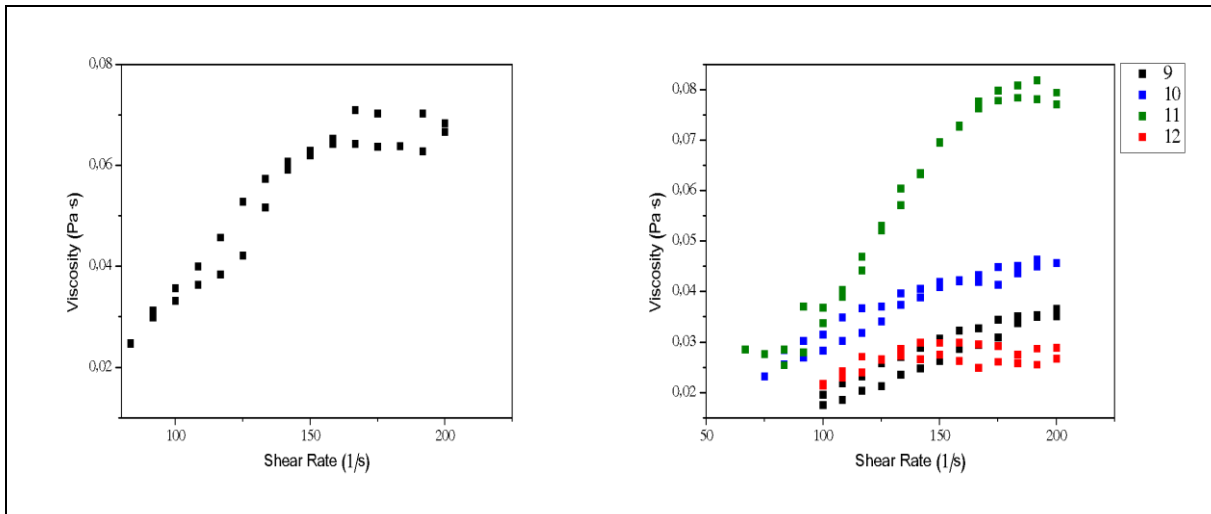
Fonte: Autora

Na figura 28 o modelo reológico para as amostras 471, 472 e 473 apresentaram a tendência de se comportarem como fluido dilatante, porém, de forma similar as amostras anteriores, a partir de uma taxa de deformação de 75 a 100  $s^{-1}$ . A amostra 474, desse bloco analisado, foi a única que apresentou tendência a se comportar como fluido pseudoplástico, mas só se adequou a um modelo reológico a partir de uma taxa de deformação de aproximadamente de 100  $s^{-1}$ .

As amostras 471, 472 e 473 apresentaram tendência de se comportarem como modelo reopédico até um ponto de máximo, e após este, mostraram tendência a comportamento de modelo tixotrópico. Já o amido 474 apresenta tendência a modelo reopédico no início da análise, após esse fato uma oscilação constante entre tixotrópico e reopédico, e ao final da análise um comportamento tixotrópico.

As amostras da figura 29 apresentaram comportamento similar as amostras da figura 28, com exceção da amostra 483 que apresentou problemas na hora da análise e precisou ser descartada. Sendo a 481 e 482 dilatantes e 484 pseudoplástico. Apresentaram comportamento similar da variação de viscosidade em relação ao tempo.

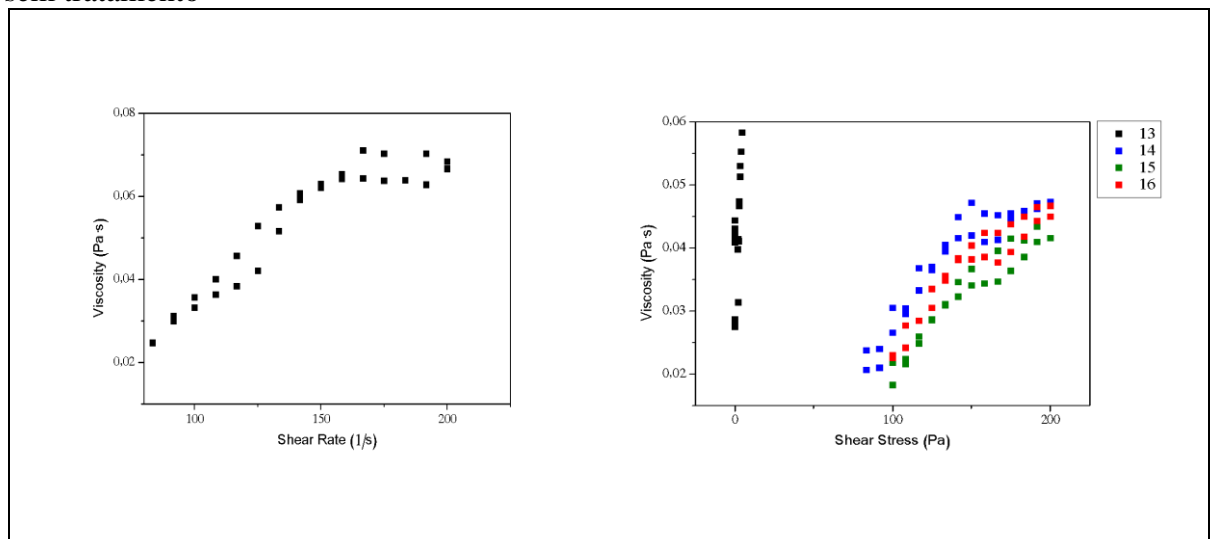
Figura 29 – Reogramas dos amidos 481, 482, 483 e 484 comparados com o amido de milho sem tratamento



Fonte: Autora

No caso das amostras da figura 30 o comportamento de acordo com os modelos reológicos foi muito similar, apresentando curvatura de fluido dilatante, porém a amostra 561 tem tensão de cisalhamento inicial diferente de zero (fluido de Hershel-Bulkley). Todas as amostras só apresentam a tendência de se comportarem como os dos modelos reológicos citados a partir de uma taxa de deformação entre 80 e 100  $s^{-1}$ .

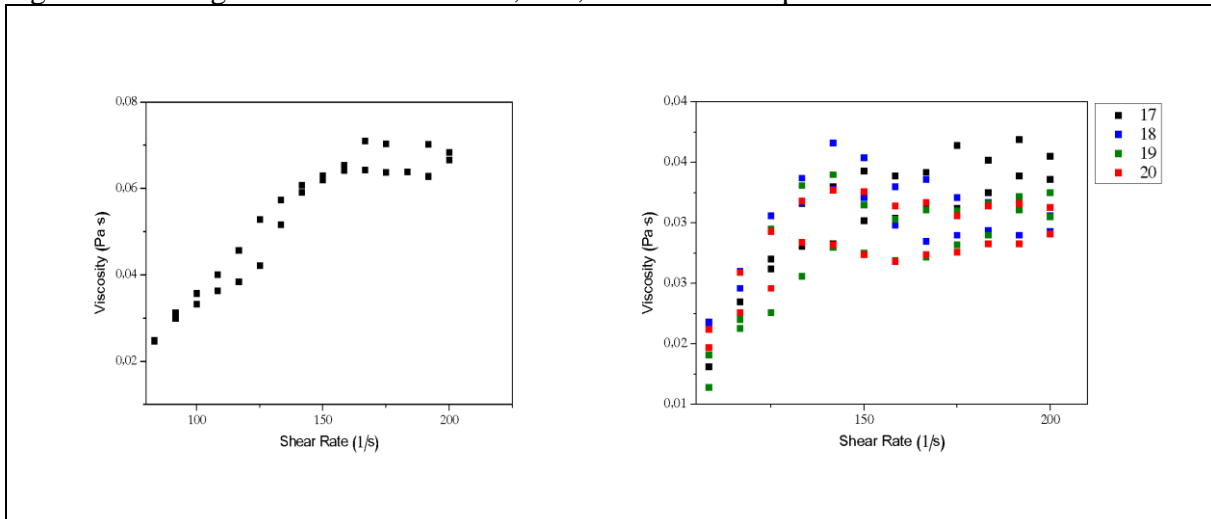
Figura 30 – Reogramas dos amidos 561, 562, 563 e 564 comparados com o amido de milho sem tratamento



Fonte: Autora

Todas as amostras tiveram comportamento de fluido reopédico até um ponto de máximo e após este um comportamento de fluido tixotrópico, salientando pequenas oscilações na amostra 562.

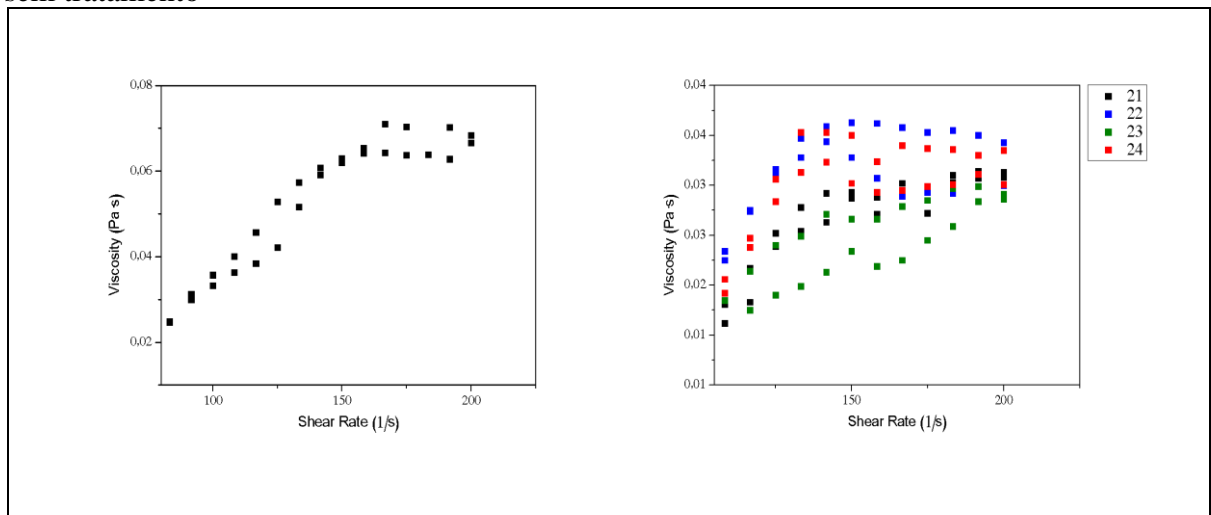
Figura 31 – Reogramas dos amidos 571, 572, 573 e 574 comparados com o amido de milho



Fonte: Autora

As amostras da figura 32 se comportaram semelhante às amostras da figura 31, com tendência ao modelo reológico pseudoplástico. Da mesma forma, os fluidos oscilaram entre reopédico e pseudoplástico. Observando que tanto as amostras de pH5 tratadas com temperatura de 70°C quanto a 80°C tiveram homogeneidade no modelo reológico e no comportamento da variação de viscosidade com relação ao tempo.

Figura 32 – Reogramas dos amidos 581, 582, 583 e 584 comparados com o amido de milho sem tratamento



Fonte: Autora

Todas as amostras da figura 31 apresentaram tendência de comportamento de fluido pseudoplástico, a partir de uma deformação de aproximadamente  $100 \text{ s}^{-1}$ . O comportamento da variação de viscosidade em relação ao tempo foi muito similar em todas as amostras, apresentando-se como fluido reopédico no início da análise, oscilando entre

reopédico e tixotrópico em meados da análise, e por fim se comportando como fluido tixotrópico.

## 5 CONCLUSÃO

O grau de impregnação das amostras alcançou os maiores valores nas amostras tratadas com tampão de pH 5 e exatamente nesse tratamento o pH final das amostras diferiram muito do inicial o que pode evidenciar a interação do composto cromóforo nessas condições causou mais modificação nas propriedades do amido. Foi visualizado esse efeito nas micrografias realizadas. As amostras 564, 571, 583 respectivamente, apresentaram os maiores percentuais de impregnação quando comparados com os valores encontrados nas amostras 463, 474 e 481 que foram tratadas com tampão pH 4.

As estruturas dos grânulos que apresentaram inúmeras danificações foram relacionadas à ação do meio ácido, tanto na superfície quanto nas regiões mais internas, como visto nas micrografias.

As micrografias apresentaram a estrutura tridimensional dos grânulos e foi observado que não possuíam uma forma homogênea e nem definida. As danificações em algumas amostras foram tão intensas que as magnificações não precisaram alcançar altos valores.

As análises de raios X e a espectroscopia de infravermelho mostraram que tanto as regiões cristalinas não apresentaram alterações, quanto os estiramentos dos espectros não apresentaram modificações com aparecimentos de novas bandas expressivas.

As viscosidades não apresentaram um padrão que seguisse um dos modelos reológicos do início ao fim da análise, variando entre um modelo e outro, e diferiram do padrão da amostra sem tratamento.

Analisando os volumes específicos das amostras não foram superiores a 2mL/g, assim podemos inferir que a modificação não conseguiu estimular a capacidade de expansão do amido de milho modificado. Mesmo assim, o estudo precisa ser aprofundado para caracterizar melhor o novo produto que apresentou características comportamentais importantes que pode possibilitar seu uso em produtos de panificação.



## **6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS**

Realizar a caracterização dos amidos de milho modificado por meio dessa metodologia utilizando técnicas mais refinadas como cromatografia e Ressonância Magnética para purificar e analisar as alterações ocorridas na estrutura desse novo polímero.

Realizar análises de propriedade de pasta e análises termogravimétricas em geral, além de verificar a textura, pelo uso de texturômetro.

Realizar um estudo minucioso quanto a reologia desse tipo de amido modificada.

Realizar um Delineamento Composto Central para analisar através das superfícies de resposta a interferência das variáveis independentes entre si.

## REFERÊNCIAS

- AACC – American Association of Cereal Chemists. **Approved Methods**. 10 ed., Saint Paul: AACC, 2000.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Informe Técnico nº. 30, de 24 de julho de 2007. Considerações sobre o corante amarelo tartrazina. ANVISA. Disponível em: [www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/index.htm](http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/index.htm). Acesso: out. de 2016.
- AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 17. Ed., Washington, 2002.
- BATISTA, Williams Pereira; SILVA, Claudio Ernani Mendes da; LIBERATO, Maria Conceição. Propriedades químicas e de pasta dos amidos de trigo e milho fosforilados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 1, p. 88-93, mar. 2010.
- BRASIL (a). Ministério da Saúde. Resolução RDC nº 340, de 13 de dezembro de 2002. As empresas fabricantes de alimentos que contenham na sua composição o corante tartrazina (INS 102) devem obrigatoriamente declarar na rotulagem, na lista de ingredientes, o nome do corante tartrazina por extenso. D.O.U. - **Diário Oficial da União**; Poder Executivo, de 18 de dezembro de 2002.
- BRASIL (b). Ministério da Saúde. Resolução RDC n 263, 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 23 de setembro de 2005.
- BEMILLER, J.; WHISTLER, R. **Sharch: Chemistry and Technology**. 3rd ed. New York: Academic Press, 2009. p. 879.
- BENINCA, C. **Emprego de técnicas termo analíticas na análise de amidos nativos e quimicamente modificados de diferentes fontes botânicas**, 2008. 76f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2008.
- BERTOLINI, A. C.; MESTRES, C.; COLONNA, P. Rheological properties of UV-irradiated. **Starch/Stärke**, [S.L.], v. 52, p. 340-344, 2000.
- BERTOLINI, A. C.; MESTRES, C.; COLONNA, P.; *et al.* Comprehensive studies of molecular changes occurring in sour cassava starch In: **Biopolymer Science: Food and Non Food Applications**. INRA: Montpellier, France, v. 91, p. 87-91. 1998.
- BERTOLINI, A. C.; MESTRES, C.; LOURDIN, C.; *et al.* Relation ship between thermo mechanical propertie sand baking expansion of sour cassava starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [S.L.], v. 81, p. 429- 435, 2001b.
- BERTOLINI, A. C. **Starches: characterization, properties, and applications**. Boca Raton, Fla.: CRC Press/Taylor & Francis, 2010. 276 p. .978-1-4200-8023-0.
- BURREL, M.M. Starch: the need for improved quality or quantity-an overview. **Journal of Experimental Botany**, [S.L.], v. 54, n. 382, 451-456, jan. 2003.

COPELAND, Les *et al.* Formand functionality of starch. **Food Hydrocolloids** 9th International Hydrocolloids Conference. v. 23, n. 6, p. 1527–1534 , ago. 2009.

DEMIATE, I.M.; CEREDA, M.P. Some physico-chemical characteristics of modified cassava starches presenting baking property. **Energiana Agricultura**, [S.L.], v. 15, n. 3, p. 36-46, 2000.

DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Adsorption of food dye sacid blue 9 and food yellow 3 on to chitosan: Stirringrate effect in kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**. [S.L.], v. 187, n. 1–3, p. 164–170 , mar. de 2011.

ELIASSON, A.C. **Starch in food- Struture, functionandaplications**. New York: Boca Raton, CRC, p. 605, 2004.

FENG, J.; CERNIGLIA, C. E.; CHEN, H. Toxicological significance of azo dye metabolism by human intestinal microbiota. **Frontiers in Bioscience (Elite Edition)**, [S.L.], v. 1, n. 4, p. 568-86, 2012.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. **Química de Alimentos de Fennema**. 4<sup>a</sup> ed. [S.L.]: Artemed, p. 900, 2010.

FREITAS, R.A.; PAULA, R.C.; FEITOSA, J.P.A.; ROCHA, S.; SIERAKOWSKI, M.R. Amylose contents, rheological properties and gelatinization kinetics of yam (*Discoreaalata*) and cassava (*Manihotutilissima*) starches. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 55, p. 3-8, 2004.

GOMES, Keiva Maria Silva et al . Citotoxicity of food dyes sunset yellow (E-110), bordeaux red (E-123), and tatzazine yellow (E-102) on *Allium cepa* L. root meristematicells. **Food Science Technology**, Campinas , v. 33, n. 1, p. 218-223, mar. de 2013.

Hong, Y., Liu, G., Gu, Z. Preparation and characterization of hydrophilic debranched starch modified by pullulanase on swollen granule starch. **Food Research International**. [S.L.], v. 67, p. 212-218. Jan. de 2015.

HOLLER, F. J. *et al.* Prinípios de Análise Instrumental. 6<sup>a</sup> ed.- São Paulo: **Bookman**, 2009, p. 1057.

HOOVER, Rl. Composition, molecular structure, and physico chemical properties of tuberan droot starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 45, n. 3, p. 253–267 , 2001.

HOSENEY, R. C. Principles of Cereal Science and Tecnology. St. Paul, Minnesota, USA: **AACC**, 1994, 378p.

KLAOCHANPONG, Nuengmaysa; PUTTANLEK, Chureerat; RUNGSARDTHONG, Vilai; PUNCHA-ARNON, Santhanee; UTTAPAP, Dudsadee. Physico chemical and structural properties of de branched waxy rice, waxy corn and waxy potato starches. **Food Hydrocolloids**, [S.L.], v. 45, p. 218-226, mar. de 2015.

- LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. Carbohidratos en Alimentos Regionales Iberoamericanos. São Paulo: **EDUSP**, 2006, p. 646.
- LEONEL, M. Analysis of the shape and size of starch grains from diferente botanical species. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, n. 27,v 3, p. 579-588, jul.-set. 2007.
- LIU, Q. Under standing starches and teir role in foods. In CUI, S. W. (ed). **Food carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Application**. New York press, p. 309-355, 2005.
- Liu, G., Gu, Z., Hong, Y., Cheng, L. C. Li, Structure, functionality and applications of de branched starch: a review, **Trends Food Sci. Technol.** [S.L.],v. 63, p. 70–79, 2017.
- MANZOCCO, L. Photo-Induced Modification of Food Protein Structure and Functionality. **Food Engineering Reviews**. [S.L.], 7, p. 346–356, 2015.
- MARCON, M. J. A. **Proposta para o mecanismo de expansão do polvilho azedo com base nas características físico-químicas**, 2009. 187f. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) – Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.
- MARCON, Maria Janete Angeloni *et al.* Effect of them proved fermentation on physico chemical properties and sensorial acceptability of sour cassava starch. **Brazilian Archives of Biology and technology**. [S.L.],v. 50, n. 6, p. 1073–1081 , 2007.
- MEINICKE, RM **Estudo da produção de pigmentos por *Monascusrubercet* 3802 utilizando glicerol como pelo substrato em cultivo submerso**. 2008. Dissertação (Mestrado) -Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- MENDES da Silva, C. E.; FACANHA, S. H. F.; GOMES da Silva, M. G. Efeito do teor de água, amilose, amilopectina e grau de gelatinização no crescimento do biscoito de amido de mandioca obtido por fermentação natural. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas , v. 18, n. 1, p. 60-62, Abr. de 1998 .
- MORRISON, JM; WRIGHT, CM; JOHN, GH Identificação, isolamento e caracterização de uma nova azoreductase de *Clostridium perfringens* . **Anaeróbio**, [S.L.], v. 18, n. 2, p. 229-34, 2012.
- OSTROSKI, I., BARICCATTI, R.A., LINDINO, C.A. Estabilidade dos corantes tartrazina e amarelo crepúsculo em refrigerantes. **Acta Scientiarum Technology**, Brasil, v. 27,n. 2, p. 101-106, 2005.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. Tradução da 4ª edição norte-americana. Cengage Learning, 2010.
- PLATA-OVIEDO, M.; CAMARGO, C. Effect of acid treatments and drying processes on physico-chemical and functional properties of cassava starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [S.L.], v. 77, n. 1, p. 103-108, 1998.
- POLESI, L. F. *et al.* **Physico chemical and structural characteristics of rice starch modified byirradiation**. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814615004276>. Acesso em: 26 jan. 2017.

POMERANZ, Y.; MELOAN, C. E. **Food Analysis: theory and practice**. 3rd ed. New York: Chapman & Hall, p. 778, 1994.

PORNSUKSOMBOON, Kanlaya *et al.* Properties of baked foams from citric acid modified cassava starch and native cassava starch blends. **Carbohydrate Polymers**. [S.L.]. v. 136, p. 107–112, Jan. 2016.

SILVA, G. O. *et al.* Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Food Science and Technology**. Campinas. p. 188–197, 2006.

SPIER, F. **Efeito dos tratamentos alcalinos, ácido e oxidativo nas propriedades de amido de milho**. 2010. 72f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial)- Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2010.

Sukhija, S., Singh, S., & Riar, C. S. Physicochemical, crystalline, morphological: Pasting and thermal properties of modified lotus rhizome (*Nelumbo nucifera*) starch. **Food Hydrocolloids**, [S.L.], v. 60, p. 50–58, 2016.

TAN, W.; LI, Q.; WANG, H.; LIU, Y.; ZHANG, J.; DONG, Fang; GUO, Zhanyong. Synthesis, characterization, and antibacterial property of novel starch derivatives with 1,2,3-triazole. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.]. v. 142, p. 1–7, maio 2016.

TATTIYAKUL, J.; NAKSRIARPORN, T.; PRADIPASENA, P. X-ray Diffraction Pattern and Functional Properties of *Dioscorea hispida* Starch Hydrothermally Modified at Different Temperatures. **Food Bioprocess Technology**, [S.L.], v. 5, p. 964, 2012.

TAKIZAWA, Fabiano Franco; SILVA, Graziela de Oliveira da; KONKEL, Francisco Eneias and DEMIATE, Ivo Mottin. Characterization of tropical starches modified with potassium permanganate and lactic acid. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. Curitiba, v. 47, n. 6, p. 921–931, 2004.

UTRILLA-COELLO, R. G., HERNÁNDEZ- JAIMES, C.; CARRILLO- NAVAS, H., GONZÁLEZ, F., RODRÍGUEZ, E., BELLO-PÉREZ, L.A., VERNON-CARTER, E., J., ALVAREZ-RAMIREZ, J. Acid hydrolysis of native corn starch: morphology, crystallinity, rheological and thermal properties. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.]. v. 103, p. 596–602, 2014.

VATANASUCHART, N., NAIVIKUL, O., CHAROENREIN, S., SRIROTH, K. Effects of different UV irradiations on properties of cassava starch and biscuit expansion. **Kasetsart Journal (Natural Science)**, [S.L.], v. 37, p. 334–344, 2003.

WANG, W. J.; POWELL, A. D.; OATES, C. G. Pattern of enzyme hydrolysis in raw sago starch: effect of processing history. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.]. v. 26, n. 1, p. 91–97, 1995.

WEBER, F.H.; COLLARES-QUEIROZ, F.P.; CHANG, Y. K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n 4, p. 748-753, out./dez., 2009.

WURZBURG, O.B. **Modified starches: properties and uses**. Boca Raton: CRC Press. 1986. 277p. [S.L.: s.n.], p. 277, 1986.

ZHU, Fan. Composition, structure, physico chemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**. [S.L.]. v. 122, p. 456–480 , maio 2015.