

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

CRISTINA SOLTOVSKI DE OLIVEIRA

**TRATAMENTO FÍSICO E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, REOLÓGICA E
ESTRUTURAL DE AMIDOS NATIVOS E DAS MISTURAS BINÁRIAS DE AMIDOS
DE MANDIOCA, BATATA DOCE E BATATA**

**PONTA GROSSA
2014**

CRISTINA SOLTOVSKI DE OLIVEIRA

**TRATAMENTO FÍSICO E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, REOLÓGICA E
ESTRUTURAL DE AMIDOS NATIVOS E DAS MISTURAS BINÁRIAS DE AMIDOS
DE MANDIOCA, BATATA DOCE E BATATA**

Dissertação apresentada como
requisito para obtenção do título de
Mestre em Ciência e Tecnologia de
Alimentos.

Orientador: Professor Dr. Egon
Schnitzler

**PONTA GROSSA
2014**

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

048 Oliveira, Cristina Soltovski de
Tratamento físico e caracterização
térmica, reológica e estrutural de amidos
nativos e das misturas binárias de amidos
de mandioca, batata doce e batata/
Cristina Soltovski de Oliveira. Ponta
Grossa, 2014.
115f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e
Tecnologia de Alimentos - Área de
Concentração: Ciências e Tecnologia de
Alimentos), Universidade Estadual de Ponta
Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Egon Schnitzler.

1.Mistura de amidos. 2.Tratamento
físico. 3.Estudo térmico. 4.Estudo
reológico. 5.Estudo estrutural.
I.Schnitzler, Egon. II. Universidade
Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em
Ciência e Tecnologia de Alimentos. III. T.



CDD: 664

TERMO DE APROVAÇÃO**Cristina Soltovski de Oliveira**

TRATAMENTO FÍSICO E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, REOLÓGICA
E ESTRUTURAL DE AMIDOS NATIVOS E DAS MISTURAS BINÁRIAS
DE AMIDOS DE MANDIOCA, BATATA DOCE E BATATA.

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no
Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade
Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador


Prof. Dr. Egon Schnitzler - UEPG
Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate – UEPG
Prof. Dr. Fábio Seigi Murakami – UFPR

Ponta Grossa, 28 de fevereiro de 2014.

*Dedico esta dissertação a meus pais,
Verônica e Algaci. Ao meu esposo Alexandre,
à minha irmã Elenize e aos meus sobrinhos.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que me concedeu o dom da vida, e sempre me guiou pelo caminho certo.

À minha mãe Verônica, que sempre foi meu exemplo de persistência e dedicação, ao meu pai Algaci, pela garra e dedicação à nossa família.

Ao meu esposo Alexandre, pelo apoio incondicional e por toda ajuda e amor que dedicou a mim nesta jornada.

Ao Prof. Dr. Egon Schnitzler por ser mais que um orientador, por sempre me mostrar o rumo a seguir, e por ser um exemplo de profissional e pessoa.

Ao amigo Tiago, por ter tido papel essencial na elaboração deste trabalho, e por ser um exemplo.

À amiga Marina pelo apoio e incentivo na elaboração deste trabalho, e por se tornar mais que uma colega.

Aos professores e funcionários do MESCTA que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação.

Aos funcionários do Labmu, pela prontidão na realização das análises.

À Prof^a Dr^a Neiva Rosso que contribuiu diretamente para a elaboração deste documento.

Ao Prof. Dr. Ivo Demiate por todo o auxílio durante a elaboração deste trabalho.

À banca examinadora deste trabalho pela disponibilidade e contribuição.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta pesquisa.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Os amidos nativos apresentam características limitadas para uso industrial, precisando muitas vezes ser modificados ou tratados. Entretanto, a utilização de produtos químicos está cada vez sendo menos preferida, para preservação da saúde humana e meio ambiente. Portanto, a mistura de amidos e o tratamento físico com utilização de calor e umidade podem ser boas opções às químicas. Os amidos estudados foram de mandioca, batata doce e de batata nativos e em misturas binárias, nas proporções 1:1 e 1:2, e também os nativos e as misturas (1:1) tratados fisicamente com calor e umidade com autoclave a 121°C por um período de 1 hora. Foi realizado estudo térmico destas amostras com utilização das técnicas de Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), estudo reológico através da análise Viscoamilográfica (RVA) e também o estudo estrutural por análises de Difração de raios X (DRX) e Microscopia de Força Atômica (AFM). A partir das curvas TG e DTG observou-se que tanto os amidos nativos como as misturas binárias destes amidos apresentaram comportamento semelhante. Já para os que foram tratados fisicamente, os valores de perda de massa das fases de desidratação e oxidação diminuíram e da fase de decomposição aumentaram. O amido de batata foi o que apresentou uma maior entalpia, a partir dos resultados de DSC, assim como as misturas que o continham. Para os amidos tratados as temperaturas em que ocorreu o evento aumentaram, e quanto maior a umidade de tratamento menor foi a entalpia. O amido de batata se destacou nas imagens de AFM, com maior diâmetro e rugosidade, as misturas e os tratados sofreram breves alterações. Para os amidos nativos e também para as misturas binárias os picos de DRX não sofreram deslocamento acentuado, para os tratados observou-se uma redução da cristalinidade. O amido de batata nativo apresentou uma maior viscosidade de pico, e as misturas com este amido também, após o tratamento físico as viscosidades de pico e final foram reduzidas para todas as amostras.

Palavras chave: Mistura de amidos, tratamento físico, estudo térmico, estudo reológico, estudo estrutural.

ABSTRACT

Native starches have limited features in terms of industrial use and they often need to be modified or treated. However, the use of chemicals is increasingly less preferred, in order to preserve human health and the environment. Therefore, the mixture of starch and physical treatment using heat and humidity can be a good alternative to the use of chemicals. The studied starches were from cassava, sweet potato and native potato; they were in binary mixtures in the ratios 1:1 and 1:2, except for the natives and mixtures (1:1), which were physically treated with heat and humidity in an autoclave at 121 °C for a period of 1 hour. Thermal study was performed on these samples using the techniques of thermogravimetry (TG) and derivative thermogravimetry (DTG), and differential scanning calorimetry (DSC). Rheological study was performed by rapid visco analysis (RVA) and structural study was performed by analysis of x-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM). From the TG and DTG curves, it was observed that both the native starches and the binary mixtures of these starches showed similar behaviour. For the samples that were treated physically, the values of weight loss during the phases of dehydration and oxidation decreased; the values increased during the decomposition phase. The potato starch showed the greatest enthalpy from the DSC results, as well as mixtures that contained potato starch. For treated starches, the temperatures at which the event occurred increased, and the higher the moisture levels of the treatment, the lower the enthalpy. The potato starch stood out in the AFM images, with larger diameter and roughness; the mixtures and the treated samples had brief alterations. For the native starches, and also the binary mixtures, the XRD peaks did not undergo pronounced displacement; for the treated samples there was a reduction in crystallinity. The native potato starch showed a higher peak viscosity, as well as the mixtures containing this starch. After physical treatment, the peak and final viscosities were reduced for all the samples.

Keywords: Mixture of starches, physical treatment, thermal studies, rheological study, structural study

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TG:	Termogravimetria
DTG:	Termogravimetria derivada
DSC:	Calorimetria exploratória diferencial
NC-AFM:	Microscopia de força atômica método não contato
DRX	Difratometria de raios X
RVA:	Rapid visco analyser
To:	Temperatura “onset” inicial
Tp:	Temperatura de pico
Tc:	Temperatura de conclusão
ΔH :	Varição de entalpia
ΔH_{gel} :	Entalpia de gelatinização
cP:	Centipoise
Da:	Diâmetro médio
Ra:	Rugosidade média
a:	Amido de mandioca nativo
b:	Amido de batata doce nativo
c:	Amido de batata nativo
d:	Amido de mandioca nativo mais amido de batata nativo (1:1)
e:	Amido de mandioca nativo mais amido de batata doce nativo (1:1)
f:	Amido de batata nativo mais amido de batata doce nativo (1:1)
g:	Amido de mandioca nativo mais amido de batata nativo (1:2)
h:	Amido de mandioca nativo mais amido de batata doce nativo (1:2)
i:	Amido de batata nativo mais amido de batata doce nativo (1:2)
j:	Amido de mandioca nativo mais amido de batata nativo (2:1)
k:	Amido de mandioca nativo mais amido de batata doce nativo (2:1)
l:	Amido de batata nativo mais amido de batata doce nativo (2:1)
a10:	Amido de mandioca modificado fisicamente (10% umidade)
a15:	Amido de mandioca modificado fisicamente (15% umidade)

- a20: Amido de mandioca modificado fisicamente (20% umidade)
- b10: Amido de batata doce modificado fisicamente (10% umidade)
- b15: Amido de batata doce modificado fisicamente (15% umidade)
- b20: Amido de batata doce modificado fisicamente (20% umidade)
- c10: Amido de batata modificado fisicamente (10% umidade)
- c15: Amido de batata modificado fisicamente (15% umidade)
- c20: Amido de batata modificado fisicamente (20% umidade)
- d10: Amido de mandioca mais amido de batata (1:1) modificados fisicamente (10% umidade)
- d15: Amido de mandioca mais amido de batata (1:1) modificados fisicamente (15% umidade)
- d20: Amido de mandioca mais amido de batata (1:1) modificados fisicamente (20% umidade)
- e10: Amido de mandioca mais amido de batata doce (1:1) modificados fisicamente (10% umidade)
- e15: Amido de mandioca mais amido de batata doce (1:1) modificados fisicamente (15% umidade)
- e20: Amido de mandioca mais amido de batata doce (1:1) modificados fisicamente (20% umidade)
- f10: Amido de batata mais amido de batata doce (1:1) modificados fisicamente (10% umidade)
- f15: Amido de batata mais amido de batata doce (1:1) modificados fisicamente (15% umidade)
- f20: Amido de batata mais amido de batata doce (1:1) modificados fisicamente (20% umidade)

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Representação parcial das estruturas da amilose e da amilopectina	23
Figura 2: A) Classificação das cadeias da amilopectina em tipo A, B e C. B) Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido. C) Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro ou hilum.	29
Figura 3: Exemplo de curvas de DSC de gelatinização de misturas de amidos de batata, milho ceroso e cevada	31
Figura 4: Curva TG/DTG do ácido acetilsalicílico, m = 8,131 mg, razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ , atmosfera dinâmica de ar 150 mL min ⁻¹ , suporte de amostra de α -Al ₂ O ₃ .	34
Figura 5: Representação da curva DSC	35
Figura 6: Demonstração de cálculo de diâmetro e rugosidade média.	36
Figura 7: Parâmetros obtidos através das curvas RVA.	37
Figura 8: Parâmetros para cálculo do grau de cristalinidade.	38
Figura 9: Curvas TG e DTG: (a) amido nativo de mandioca, (b) amido nativo de batata doce e (c) amido nativo de batata.	49
Figura 10: TG e DTG: A - (d) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, B - (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:2, (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2, C - (j) amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido batata mais amido de batata doce-2:1.	52
Figura 11: Resultados de TG e DTG: A - (a10) amido de mandioca 10% de umidade, (a15) amido de mandioca 15% de umidade, (a20) amido de mandioca 20% de umidade, B - (b10) amido de batata doce 10% de umidade, (b15) amido de batata doce 15% de umidade, (b20) amido de batata doce 20% de umidade, C - (c10) amido de batata 10% de umidade, (c15) amido de batata 15% de umidade e (c20) amido de batata 20% de umidade.	55
Figura 12: Resultados de TG e DTG: A - (d10) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 10% de umidade, (d15) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 15% de umidade, (d20) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 20% de umidade, B - (e10) amido de mandioca mais	59

amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (e15) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade, (e20) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade, C - (f10) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (f15) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (f20) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade.

Figura 13: Resultados do DSC gelatinização para: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de batata doce nativo e (c) amido de batata nativo. 62

Figura 14: Resultados do DSC de gelatinização: A - (d) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, B - (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:2, (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2, C - (j) amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido batata mais amido de batata doce-2:1. 64

Figura 15: Resultados do DSC de gelatinização: A - (a10) amido de mandioca 10% de umidade, (a15) amido de mandioca 15% de umidade, (a20) amido de mandioca 20% de umidade, B - (b10) amido de batata doce 10% de umidade, (b15) amido de batata doce 15% de umidade, (b20) amido de batata doce 20% de umidade, C - (c10) amido de batata 10% de umidade, (c15) amido de batata 15% de umidade e (c20) amido de batata 20% de umidade. 67

Figura 16: Resultados do DSC de gelatinização: A - (d10) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 10% de umidade, (d15) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 15% de umidade, (d20) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 20% de umidade, B - (e10) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (e15) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade, (e20) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade, C - (f10) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (f15) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (f20) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade. 70

Figura 17: Resultados da NC-AFM: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de batata doce nativo, (c) amido de batata nativo. 72

Figura 18: Resultados de NC-AFM: (d) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:2, (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2, (j) amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido batata mais amido de batata doce-2:1. 74

Figura 19: Resultados NC-AFM: (a10) amido de mandioca 10% de 76

umidade, (a15) amido de mandioca 15% de umidade, (a20) amido de mandioca 20% de umidade, (b10) amido de batata doce 10% de umidade, (b15) amido de batata doce 15% de umidade, (b20) amido de batata doce 20% de umidade, (c10) amido de batata 10% de umidade, (c15) amido de batata 15% de umidade e (c20) amido de batata 20% de umidade.

Figura 20: Resultados NC-AFM: (d10) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 10% de umidade, (d15) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 15% de umidade, (d20) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 20% de umidade, (e10) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (e15) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade, (e20) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade, (f10) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (f15) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (f20) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade.

78

Figura 21: Resultados XRD: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de batata doce nativo, (c) amido de batata nativo.

80

Figura 22: Resultados XRD: A - (d) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, B - (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:2, (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2, C - (j) amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido batata mais amido de batata doce-2:1.

82

Figura 23: Resultados XRD: A - (a10) amido de mandioca 10% de umidade, (a15) amido de mandioca 15% de umidade, (a20) amido de mandioca 20% de umidade, B - (b10) amido de batata doce 10% de umidade, (b15) amido de batata doce 15% de umidade, (b20) amido de batata doce 20% de umidade, C - (c10) amido de batata 10% de umidade, (c15) amido de batata 15% de umidade e (c20) amido de batata 20% de umidade.

85

Figura 24: Resultados XRD: A - (d10) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 10% de umidade, (d15) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 15% de umidade, (d20) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 20% de umidade, B - (e10) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (e15) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade, (e20) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade, C - (f10) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (f15) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (f20) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade.

88

Figura 25: Resultados RVA: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de batata doce nativo, (c) amido de batata nativo.

90

Figura 26: Resultados viscosidade: (d) amido de mandioca mais amido de

92

batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1 e (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1.

Figura 27: Resultados viscosidade: (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:2 e (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2. 92

Figura 28: Resultados viscosidade: (j) amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido batata mais amido de batata doce-2:1. 93

Figura 29: Resultados viscosidade: (a10) amido de mandioca 10% de umidade, (a15) amido de mandioca 15% de umidade e (a20) amido de mandioca 20% de umidade. 95

Figura 30: Resultados viscosidade: (b10) amido de batata doce 10% de umidade, (b15) amido de batata doce 15% de umidade e (b20) amido de batata doce 20% de umidade. 96

Figura 31: Resultados viscosidade: (c10) amido de batata 10% umidade, (c15) amido de batata 15% de umidade e (c20) amido de batata 20% de umidade. 96

Figura 32: Resultados viscosidade: (d10) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 10% de umidade, (d15) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 15% de umidade e (d20) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 20% de umidade. 98

Figura 33: Resultados viscosidade: (e10) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (e15) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (e20) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade. 99

Figura 34: Resultados viscosidade: (f10) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (f15) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (f20) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade. 100

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1: Misturas binárias dos amidos estudados (p/p).	42
Tabela 2: Composição centesimal dos amidos nativos de mandioca (a), (b) batata doce, (c) batata, (d) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:2 e (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2, (j) amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido batata mais amido de batata doce-2:1.	47
Tabela 3: Resultados das curvas TG/DTG para: (a) amido nativo de mandioca, (b) amido nativo de batata doce e (c) amido nativo de batata.	50
Tabela 4: Resultados de TG e DTG: (d) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:2, (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2, (j) amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido batata mais amido de batata doce-2:1.	53
Tabela 5: Resultados de TG e DTG: (a10) amido de mandioca 10% de umidade, (a15) amido de mandioca 15% de umidade, (a20) amido de mandioca 20% de umidade, (b10) amido de batata doce 10% de umidade, (b15) amido de batata doce 15% de umidade, (b20) amido de batata doce 20% de umidade, (c10) amido de batata 10% de umidade, (c15) amido de batata 15% de umidade e (c20) amido de batata 20% de umidade.	56
Tabela 6: Resultados de TG e DTG: (d10) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 10% de umidade, (d15) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 15% de umidade, (d20) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 20% de umidade, (e10) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (e15) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade, (e20) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade, (f10) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (f15) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (f20) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade.	60
Tabela 7: Resultados do DSC gelatinização para: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de batata doce nativo e (c) amido de batata nativo.	63
Tabela 8: Resultados do DSC de gelatinização: (d) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de	65

batata doce-1:2, (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2, (j) 7amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido batata mais amido de batata doce-2:1.

Tabela 9: Resultados do DSC de gelatinização: (a10) amido de mandioca 10% de umidade, (a15) amido de mandioca 15% de umidade, (a20) amido de mandioca 20% de umidade, (b10) amido de batata doce 10% de umidade, (b15) amido de batata doce 15% de umidade, (b20) amido de batata doce 20% de umidade, (c10) amido de batata 10% de umidade, (c15) amido de batata 15% de umidade e (c20) amido de batata 20% de umidade.

68

Tabela 10: Resultados do DSC de gelatinização: (d10) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 10% de umidade, (d15) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 15% de umidade, (d20) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 20% de umidade, (e10) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (e15) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade, (e20) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade, (f10) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (f15) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (f20) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade.

71

Tabela 11: Resultados da NC-AFM: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de batata doce nativo, (c) amido de batata nativo.

73

Tabela 12: Resultados de NC-AFM: (d) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:2, (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2, (j) amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido batata mais amido de batata doce-2:1.

74

Tabela 13: Resultados NC-AFM: (a10) amido de mandioca 10% de umidade, (a15) amido de mandioca 15% de umidade, (a20) amido de mandioca 20% de umidade, (b10) amido de batata doce 10% de umidade, (b15) amido de batata doce 15% de umidade, (b20) amido de batata doce 20% de umidade, (c10) amido de batata 10% de umidade, (c15) amido de batata 15% de umidade e (c20) amido de batata 20% de umidade.

76

Tabela 14: Resultados NC-AFM: (d10) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 10% de umidade, (d15) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 15% de umidade, (d20) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 20% de umidade, (e10) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (e15) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade, (e20) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade, (f10) amido de batata mais amido de

78

batata doce-1:1, 10% de umidade, (f15) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (f20) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade.

Tabela 15: Resultados XRD: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de batata doce nativo, (c) amido de batata nativo. 80

Tabela 16: Resultados XRD: (d) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:2, (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2, (j) amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido batata mais amido de batata doce-2:1. 83

Tabela 17: Resultados XRD: (a10) amido de mandioca 10% de umidade, (a15) amido de mandioca 15% de umidade, (a20) amido de mandioca 20% de umidade, (b10) amido de batata doce 10% de umidade, (b15) amido de batata doce 15% de umidade, (b20) amido de batata doce 20% de umidade, (c10) amido de batata 10% de umidade, (c15) amido de batata 15% de umidade e (c20) amido de batata 20% de umidade. 86

Tabela 18: Resultados XRD: (d10) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 10% de umidade, (d15) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 15% de umidade, (d20) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 20% de umidade, (e10) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (e15) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade, (e20) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade, (f10) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (f15) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (f20) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade. 89

Tabela 19: Resultados Viscosidade: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de batata doce nativo, (c) amido de batata nativo. 90

Tabela 20: Resultados Viscosidade: (d) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:2 e (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2, (j) amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido batata mais amido de batata doce-2:1. 94

Tabela 21: Resultados viscosidade: (a10) amido de mandioca 10% de umidade, (a15) amido de mandioca 15% de umidade, (a20) amido de mandioca 20% de umidade, (b10) amido de batata doce 10% de umidade, (b15) amido de batata doce 15% de umidade, (b20) amido de batata doce 20% de umidade, (c10) amido de batata 10% de umidade, (c15) amido de batata 15% de umidade e (c20) amido de batata 20% de umidade. 98

Tabela 22: Resultados viscosidade: (d10) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 10% de umidade, (d15) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 15% de umidade, (d20) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 20% de umidade, (e10) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (e15) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade, (e20) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade, (f10) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (f15) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (f20) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade.

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Cálculo do grau de cristalinidade relativa

Página
41

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	OBJETIVO GERAL	23
2.1	Objetivos específicos	23
3	REVISÃO DE LITERATURA	24
3.1	Amido	24
3.1.1	Estrutura do amido	24
3.2	Amido de mandioca	26
3.3	Amido de batata doce	26
3.4	Amido de batata	27
3.5	Propriedades morfológicas e térmicas do grânulo de amido	28
3.5.1	Gelatinização	28
3.5.2	Retrogradação	29
3.5.3	Cristalinidade	30
3.6	Amidos modificados	32
3.7	Mistura de amidos	32
3.8	Modificação física – Tratamento com umidade e temperatura (HMT)	34
3.9	Técnicas termoanalíticas	35
3.9.1	Termogravimetria (TG)	35
3.9.2	Termogravimetria derivada (DTG)	36
3.9.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	37
3.10	Microscopia de força atômica- modo não contato (NC-AFM)	38
3.11	Propriedades de pasta (RVA)	39
3.12	Difratometria de raios X (DRX)	40
4	MATERIAL E MÉTODOS	42
4.1	Materiais	42
4.2	Extração dos amidos de mandioca, batata doce e de batata	42
4.3	Misturas dos amidos nativos	43
4.4	Composição centesimal	44
4.5	Modificação física - HMT	44
4.6	Técnicas termoanalíticas	45
4.6.1	Termogravimetria e Termogravimetria derivada (TG-DTG)	45
4.6.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	46

4.7	Microscopia de força atômica- modo não contato (NC-AFM)	46
4.8	Propriedades de pasta – Viscoamilograma (RVA)	47
4.9	Difratometria de raios X (DRX)	47
4.10	Análise estatística	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	Composição centesimal	49
5.2	Técnicas termoanalíticas	50
5.2.1	Termogravimetria e Termogravimetria derivada	50
5.2.1.1	Amidos nativos	50
5.2.1.2	Misturas binárias dos amidos nativos	52
5.2.1.3	Amidos nativos modificados fisicamente	56
5.2.1.4	Misturas binárias dos amidos de mandioca, batata doce e batata modificados fisicamente	605.2.2
	Calorimetria exploratória diferencial	63
5.2.2.1	Amidos nativos	64
5.2.2.2	Misturas binárias dos amidos nativos	65
5.2.2.3	Amidos nativos modificados fisicamente	68
5.2.2.4	Misturas binárias dos amidos de mandioca, batata doce e batata modificados fisicamente	71
5.2.3	Microscopia de força atômica – modo não contato	74
5.2.3.1	Amidos nativos	74
5.2.3.2	Misturas binárias dos amidos nativos	75
5.2.3.3	Amidos nativos modificados fisicamente	77
5.2.3.4	Misturas binárias dos amidos de mandioca, batata doce e batata modificados fisicamente	79
5.2.4	Difratometria de raios X	81
5.2.4.1	Amidos de mandioca, batata doce e batata nativos	81
5.2.4.2	Misturas binárias dos amidos nativos	83
5.2.4.3	Amidos nativos modificados fisicamente	85
5.2.4.4	Misturas binárias dos amidos de mandioca, batata doce e batata modificados fisicamente	89
5.2.5	Propriedades de pasta – RVA	91
5.2.5.1	Amidos de mandioca, batata doce e batata nativos	91
5.2.5.2	Misturas binárias dos amidos nativos	93
5.2.5.3	Amidos nativos modificados fisicamente	97

5.2.5.4	Misturas binárias dos amidos de mandioca, batata doce e batata modificados fisicamente	100
6	CONCLUSÕES	104
	REFERÊNCIAS	107

1 INTRODUÇÃO

Os amidos nativos possuem características limitadas para uso em alimentos ou mercadorias industriais. Assim, são utilizadas modificações estruturais por meios físicos ou químicos a fim de se obter as propriedades desejáveis de utilização. Modificações físicas são as preferidas às modificações químicas por serem mais simples, mais seguras e geralmente custam menos (PARK *et al*, 2009).

Há muitos estudos sobre amidos modificados, os quais podem ser por processos físicos, químicos e enzimáticos. Entre estes processos, os químicos são largamente utilizados na indústria, embora estas modificações envolvam muitas vezes reagentes potencialmente perigosos para o ser humano e também para o meio ambiente, gerando cada vez mais na atualidade, dificuldades de aceitação pelos consumidores.

Desde a antiguidade usa-se misturar diferentes tipos de farinhas e amidos para fabricação de produtos tradicionais. Há na literatura estudos com misturas binárias de amidos com amidos ou com outros biopolímeros, pois estas misturas podem se comportar como amidos modificados quimicamente. Outra vantagem é a substituição de materiais muitas vezes caros, por farinhas ou amidos mais comuns (ELGADIR *et al*, 2012). Portanto, mais estudos são necessários a fim de se controlar e ajustar as propriedades reológicas para um melhoramento e regularização dos processos em que são utilizados amidos.

A modificação física, por tratamentos hidrotérmicos, é considerada como tendência de mercado na utilização em produtos naturais. Oferece potencial para se alterar a funcionalidade do amido com um baixo custo e de forma ambientalmente correta (ZAVAREZE e DIAS, 2011).

Diante desta perspectiva, as misturas de amidos de diferentes fontes têm despertado como possibilidade da obtenção de propriedades tecnológicas diferenciadas. Portanto, o objetivo deste estudo foi a caracterização térmica, reológica e estrutural dos amidos de mandioca (*Manihot esculenta*), batata doce (*Ipomoea batatas*) e da batata (*Solanum tuberosum*), as misturas binárias destes amidos, e os amidos nativos e as misturas (1:1) modificados fisicamente.

2 OBJETIVO GERAL

Modificar fisicamente, através de calor e umidade, os amidos nativos de mandioca, batata doce e batata, separadamente e em misturas binárias, e caracterizar tanto os nativos quanto os modificados através das técnicas termoanalíticas, microscopia de força atômica, difratometria de raios X, análise reológica (RVA) e composição centesimal.

2.1 Objetivos específicos

- Extrair os amidos de mandioca, batata e batata doce;
- Elaborar as misturas binárias, em diferentes proporções (1:1 e 1:2), dos amidos extraídos;
- Determinar a composição centesimal dos amidos nativos e das misturas binárias, caracterizá-los e compará-los;
- Modificar fisicamente os amidos nativos e as misturas (1:1) através de tratamento com umidade e temperatura;
- Determinar a morfologia, propriedades térmicas e reológicas dos amidos nativos isoladamente, nas misturas binárias e dos amidos modificados fisicamente na através de tratamento com umidade e temperatura;
- Avaliar os efeitos das diferentes misturas e proporções e da modificação física, frente às propriedades térmicas, de cristalinidade e estruturais.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Amido

Trata-se de um dos mais importantes, baratos e abundantes carboidratos disponíveis na natureza. Utilizado industrialmente como espessante, gelificante, estabilizante e substituto de gordura em alimentos. Composto por uma mistura de dois polissacarídeos, a amilose que é uma macromolécula essencialmente linear, e pela amilopectina que é altamente ramificada, entre outros componentes em menor quantidade como proteínas, lipídeos e minerais (SCHIRMER *et al*, 2013). A relação destes dois polissacarídeos depende da origem botânica do amido. Geralmente os amidos comuns possuem cerca de 25 % de amilose e 75 % de amilopectina (FUNAMI *et al*, 2005; KHANNA e TESTER, 2006; LIN *et al*, 2012; LIU *et al*, 2014).

As utilizações do amido na indústria de alimentos são as mais variadas, podendo ser incorporado em recheios, molhos, sopas e produtos a base de nata (THENG, CHIN e YUSOF, 2013). De acordo com Khanna e Tester (2006), muitas são as fontes de amido na natureza, tais como batata, milho, mandioca, trigo, arroz, entre outros. Estes fazem parte de alimentação da grande maioria da população, por se tratar de uma grande fonte energética.

Durante o processamento térmico do amido, ele sofre alterações físicas e químicas. Sendo que estas mudanças dependem do teor de água, temperatura e calor envolvidos no processo (TORRES *et al*, 2013). O amido nativo, por apresentar limitadas propriedades mecânicas, em presença de água, devido à sua hidrofiliabilidade, possui pouca utilização para indústria, por ter limitada resistência às condições físicas utilizadas nos processos, portanto da necessidade de modificação (ZHANG *et al*, 2009; WITCZAK *et al*, 2012).

3.1.1 Estrutura do amido

O amido é constituído por dois polissacarídeos; a amilose e a amilopectina, Figura 1. Ambos os polissacarídeos são baseados em cadeias de

(1- 4) ligadas a resíduos de α -D-glicopiranoses, a amilose é essencialmente linear e a amilopectina é altamente ramificados. As cadeias de ramificação são conectadas por ligações (1- 6) α -D-glicosídicas (ELLIS *et al*, 1998).

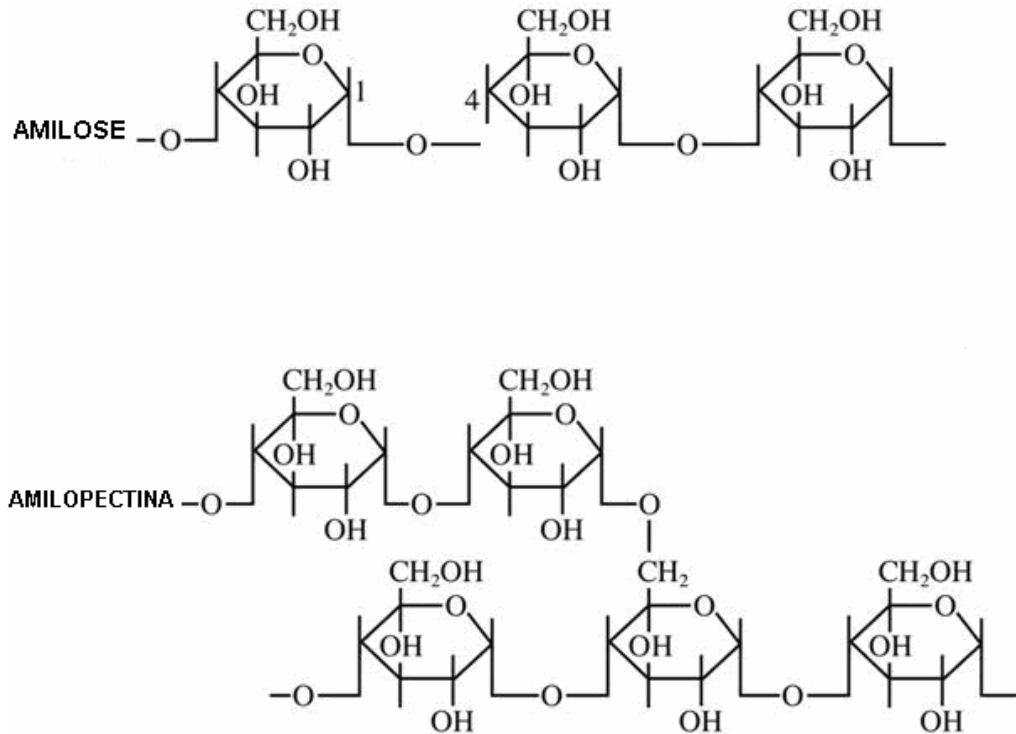


Figura 1: Representação parcial das estruturas da amilose e da amilopectina, Cornell, (2000).

Segundo Parker e Ring (2001), a amilose é formada por cerca de 200 a 700 unidades de glicose e a amilopectina pode conter cerca de duas mil ou mais de unidades de glicose, formando uma estrutura bastante compacta, com raio hidrodinâmico variando entre 21 e 75 nm, enquanto o raio hidrodinâmico da amilose varia de 7 a 22 nm o que lhe confere uma estrutura mais alongada.

O tamanho, a forma e a estrutura dos grânulos de amido variam de acordo com a fonte botânica, com o estágio de desenvolvimento da planta e forma de tuberização. Os diâmetros dos grânulos geralmente variam de 1 a 100 μ m, e os formatos podem ser regulares ou irregulares (NÚÑEZ-SANTIAGO, BELLO-PÉREZ e TECANTE, 2004; LIU, 2005).

3.2 Amido de mandioca

A mandioca (*Manihot suculenta*) é cultivada em todo território nacional e faz parte da alimentação do brasileiro, independente da classe social. Apresenta alto teor de amido e bom aproveitamento, com grande importância comercial e industrial (CEREDA *et al*, 2001). Trata-se de um importante vegetal nas regiões tropicais, servindo de alimento energético, o amido pode ser preparado e consumido de diversas maneiras. O amido é o seu maior componente, durante o tratamento hidrotérmico a gelatinização é muito importante, definindo as características do produto cozido (ZAIDUL *et al*, 2007).

Obtido a partir das raízes de mandioca, que pode ser cultivada nas mais variadas condições de clima em várias regiões. Tem alta capacidade de biossíntese de amido, e elevado rendimento na colheita. Sendo considerada potencial solução para escassez de alimentos (EGUCHI *et al*, 2014). O amido de mandioca apresenta características como uma menor tendência a retrogradar. Contudo os géis gerados com amido da mandioca apresentam alta instabilidade bem como variações drásticas na viscosidade (RAJA, 1995). Pastas de amido de mandioca são caracterizadas por uma alta viscosidade e baixa estabilidade à temperatura e forças de cisalhamento (CORONATO *et al*, 2012).

3.3 Amido de batata doce

A batata doce (*Ipomoea batatas*) é uma planta dicotiledônea pertencente à família *Convolvaceae*. Teve origem na América tropical, e pode ser cultivada em qualquer lugar onde haja água suficiente. A China é responsável pela grande maioria da produção de batata doce mundial, onde faz parte da alimentação da população chinesa em ascendente crescimento, além de ser matéria-prima para indústria chinesa de confeitaria, álcool e cerveja (ABEGUNDE *et al*, 2013).

A batata doce contém entre 16-40% de massa seca, dos quais 75-90% são carboidratos como amido, açúcar, celulose, pectina e hemi-celulose. Esta mostra grande importância socioeconômica, sendo fonte de calorias, vitaminas

e minerais para nutrição humana, produzida em larga escala em países tropicais e subtropicais (ANTONIO *et al*, 2011). O amido de batata doce tem sido amplamente utilizado em amido macarrão, produtos de panificação, salgadinhos e produtos de confeitaria (ZHAO *et al*, 2012).

3.4 Amido de batata

Em tubérculos de batata, o amido é o principal carboidrato armazenado, correspondendo de 60 a 80 % da matéria seca do órgão. Os grãos de amido são formados já nos estágios iniciais da tuberização, aumentando o seu conteúdo durante o crescimento do tubérculo (KOBMANN *et al*, 2005). A batata (*Solanum tuberosum*) é a quarta maior do mundo importante cultura depois do arroz, trigo e milho (JØRGENSEN, BAUW e WELINDER, 2006).

Segundo Šimková *et al* (2013), a batata é uma das mais importantes culturas para alimentação mundial e ao mesmo tempo, é um produto importante para processos industriais e de produção de amido. O amido de batata é produzido principalmente em países da União Europeia (1,8 milhões de toneladas de amido de batata). A proporção de amilose e amilopectina determina não só as propriedades de amido, mas também a sua utilização final e aplicação em alimentos.

Dependendo da fonte e genótipo do amido, ele pode exibir diversas propriedades. O amido de batata possui propriedades desejáveis para indústria de alimentos (LOVEDEEP, JASPREET e SINGH, 2005). De acordo com Park *et al*, (2009), em contraste com os amidos de cereais, amido de batata tem propriedades únicas, formando uma pasta com alta viscosidade, consistência e alta clareza. De acordo com Noda *et al*, (2006), a presença de fosfato em amido de batata resulta na alta viscosidade e transparência do seu gel. O teor de fósforo em batata amido muda significativamente, de acordo com as cultivares e fatores ambientais.

3.5 Propriedades morfológicas e térmicas do grânulo de amido

3.5.1 Gelatinização

Uma das propriedades mais importantes dos amidos é a gelatinização, que ocorre quando os grânulos de amido são submetidos à diferentes condições térmicas e outros processos resultam em grânulos com diferentes fases de gelatinização, influenciando nas propriedades físico-químicas dos produtos finais (LI *et al*, 2013).

O amido pode sofrer certo inchamento em água fria, mas em presença de aquecimento a água é incorporada ao grânulo, e a amilose, que é mais solúvel, se dissocia e difunde-se para fora do grânulo. As cadeias de amido estão unidas devido às pontes de hidrogênio que as mantêm desta maneira, portanto da sua insolubilidade (PENG; ZHONGDONG e KENNEDY, 2007). Inicialmente a gelatinização ocorre na região amorfa do grânulo de amido (hilo), seguindo para a periferia. As pontes de hidrogênio entre as cadeias de amilose e amilopectina são rompidas, por tornarem-se mais fracas, fazendo com que a região cristalina seja destruída, ocorre a entrada de água e o grânulo se rompe perdendo sua birrifringência (LOBO e SILVA, 2003).

De acordo com Kawai *et al*, (2012) e Schirmer *et al*, (2013), na presença de água e aquecimento, várias alterações a nível molecular e estrutural acontecem, as regiões amorfas dos grânulos de amido são desestabilizadas pela absorção de água e incham, chegando a dobrar de tamanho. Entretanto, nas regiões cristalinas, constituídas principalmente por duplas hélices de amilopectina, interrompem-se as ligações de hidrogênio e desdobram-se as duplas hélices, e o nível de hidratação aumenta. Estas alterações estruturais são acompanhadas pela separação da amilose e da amilopectina (FUNAMI *et al*, 2005).

O processo de gelatinização que ocorre quando o amido é colocado em presença de água e aquecimento está relacionado com uma série de características como composição dos grânulos, granulometria, arquitetura molecular dos grânulos e peso molecular. Além de fatores externos, tais como: temperatura de aquecimento, umidade, tempo e taxa de aquecimento,

presença de outros ingredientes no alimento, entre outros (SCHIRMER *et al*, 2013).

3.5.2 Retrogradação

Às interações que ocorrem entre as moléculas de amido gelatinizado durante o resfriamento chama-se retrogradação. Trata-se de um processo de extrema importância, pois afeta significativamente a qualidade, aceitabilidade e vida de prateleira de alimentos que contêm amido. Atribui-se à amilose o processo de retrogradação em curto prazo, e à amilopectina ao processo em longo prazo. A retrogradação está ligada à origem botânica do amido (CHANG e LIN, 2007). A susceptibilidade à retrogradação pode ser controlada levando-se em conta a estrutura molecular do amido, concentração, conteúdo de umidade durante a gelatinização, temperatura e condições de armazenamento e presença de outros componentes (KHANNA e TESTER, 2006; XU *et al*, 2013).

Molecularmente trata-se de uma reorganização, e no processo a amilose e a amilopectina estão envolvidas. Ocorre em duas fases: gelificação irreversível da amilose, e outra mais lenta e termicamente reversível de recristalização da amilopectina. Este processo pode ser analisado por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (ITURRIAGA, MISHIMA, e AÑON, 2010).

Na retrogradação as moléculas de amido tendem a reassociar-se em uma estrutura mais ordenada (duplas hélices), e tornando-se assim menos solúveis. Os cristais tendem a tomar forma, e este processo é acompanhado por um aumento gradual na rigidez, separando-se as fases polímero-solvente. Ocorrendo uma saída de água que estava ligada às cadeias de amilose, a este fenômeno dá-se o nome de sinérese, e pode levar semanas (LOBO e SILVA, 2003; ELFSTRAND *et al*, 2004, FUNAMI *et al*, 2005; KHANNA e TESTER, 2006).

Os amidos de cereais tendem a retrogradar mais rápido que os amidos de tubérculos e raízes, devido ao alto teor de amilose que possuem. Já os amidos que contêm proteínas e lipídeos em menores quantidades, tendem a

ter uma maior capacidade de inchamento, geralmente os amidos de cereais contêm um maior nível de lipídeos se comparado aos de tubérculos e raízes (THENG, CHIN e YUSOF, 2013).

3.5.3 Cristalinidade

Os grânulos de amido apresentam uma cristalinidade parcial em função das ramificações da amilopectina que formam duplas hélices. Portanto, quando expostos aos raios X apresentam padrões específicos de difração, variando de vegetal para vegetal (SPIER, 2010).

De acordo com Singh *et al* (2003), as propriedades funcionais do amido são fortemente influenciadas pela ordem cristalina dos grânulos, e pode provocar mudanças irreversíveis caso haja um colapso nesta cristalinidade, tais como, perda de birrefringência óptica, desenrolamento e dissociação da dupla hélice e inchamento do grânulo.

Uma característica estrutural que tem sido identificada por meio de hidrólise enzimática controlada são os chamados anéis de crescimento, que estão presentes internamente na forma de anéis concêntricos. Estes anéis são organizados em regiões cristalinas e amorfas alternadas, motivo pelo qual é frequentemente descrito como um polímero semicristalino ou parcialmente cristalino. A região cristalina é constituída pelas duplas hélices das cadeias paralelas A e B da amilopectina, sendo mais compacta, enquanto que a região amorfa, menos ordenada, contém os pontos de ramificação das cadeias laterais da amilopectina e possivelmente alguma amilose (Figura 2) (DENARDIN e SILVA, 2009).

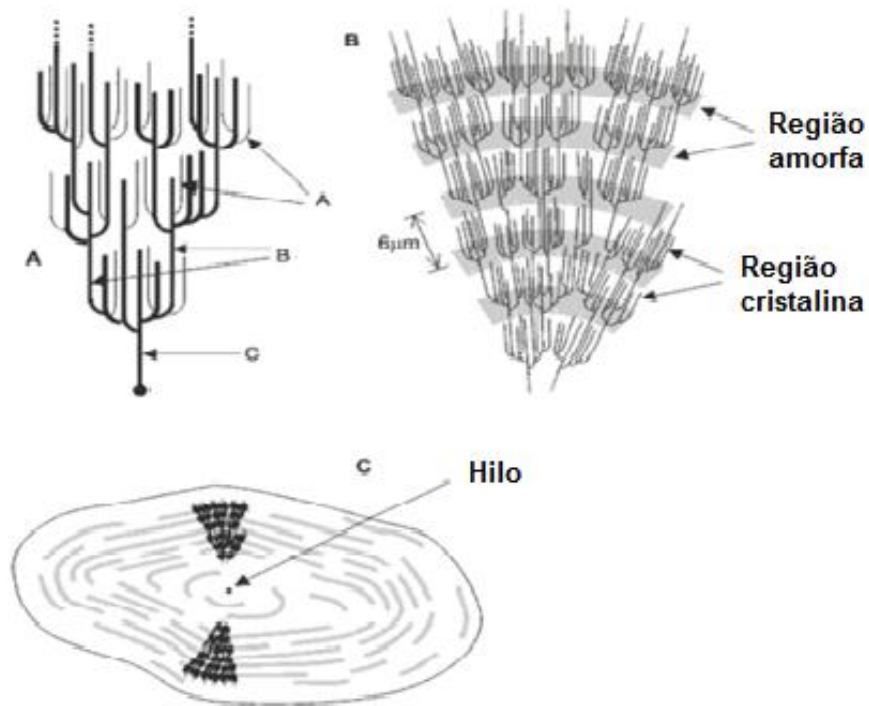


Figura 2: A) Classificação das cadeias da amilopectina em tipo A, B e C. B) Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido. C) Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro ou hilo. Fonte: Adaptado Parker e Ring (2001).

Os grânulos de amido possuem em sua estrutura uma parte amorfa e uma cristalina. As propriedades cristalinas são estabelecidas em função da sua difração (DRX) (WANG *et al*, 2009).

Para o padrão de cristalinidade tipo A, são pertencentes os amidos com comprimento de cadeia ente curto e médio, enquanto que os amidos com comprimento de cadeia médio e grande pertencem aos padrões tipo B e C (KUAKPETTON e WANG, 2001). O padrão tipo A são geralmente encontrados nos amidos de cereais e são mais densos com menos espaço para moléculas de água. Já as tuberosas, amidos de milho e banana verde, que pertencem ao padrão tipo B podem associar-se quatro vezes mais moléculas de água. Os amidos de leguminosas e sementes pertencem ao tipo C, que é considerado uma combinação dos padrões A e B (ELFSTRAND *et al*, 2004).

3.6 Amidos modificados

Alimentos que contenham amido em sua formulação requerem que estes tenham altas propriedades hidrofílicas e baixas taxas de retrogradação. Amidos nativos possuem alta tendência a retrogradar e à sinérese, levando a danos no sabor e textura dos alimentos e conseqüentemente diminuir sua vida útil. Portanto, devido a esta deficiência dos amidos nativos, a modificação torna-se necessária (LIU *et al*, 2014).

De acordo com Witczak *et al* (2014), os amidos nativos são caracterizados por uma baixa estabilidade térmica, a pH's extremos e a forças de cisalhamento, além de não possuírem características reológicas adequadas. O amido pode ser modificado por processos químicos, por oxidação, esterificação, enzimaticamente, biologicamente pela mudança na quantidade de amilose do grânulo ou por processos físicos.

A modificação química altera não só a estrutura do grânulo como suas propriedades físico-químicas, tornando-o adequado para utilização industrial (LIU *et al.*, 2014). Amidos modificados quimicamente incluem-se no estatuto de aditivos alimentares, e sua utilização esta sujeita a certas leis, em países desenvolvidos (WITCZAK *et al*, 2012).

3.7 Mistura de amidos

Em muitas aplicações, as propriedades de um amido natural não são ideais e, portanto, o amido é muitas vezes quimicamente modificado com objetivo de melhorar o seu desempenho, principalmente na indústria. Atualmente, as tendências do mercado pressionam os produtores para componentes dos alimentos mais naturais, evitando tanto quanto possível os tratamentos químicos. É de interesse geral, sobretudo da indústria, encontrar novas maneiras de melhorar as propriedades dos amidos nativos sem a utilização de produtos químicos.

Uma alternativa de modificação física é a mistura de diferentes amidos. De acordo com Hagenimana, Pu e Ding (2005) e Ortega-Ojeda e Eliasson (2001) a mistura de diferentes fontes botânicas de amidos pode mostrar uma

redução da retrogradação, sendo que cada amido contribui para a entalpia de gelatinização com base na proporção de cada um e cada amido gelatiniza independentemente. Pode-se observar na Figura 3, um exemplo de curvas de DSC de gelatinização, de misturas de amidos de diferentes fontes botânicas.

Segundo Park *et al* (2009), modificações estruturais por meios físicos ou químicos são muitas vezes utilizados para obter as propriedades desejáveis de utilização do amido industrialmente. Modificações físicas são preferidas às modificações químicas, pois são mais simples, seguras e geralmente custam menos.

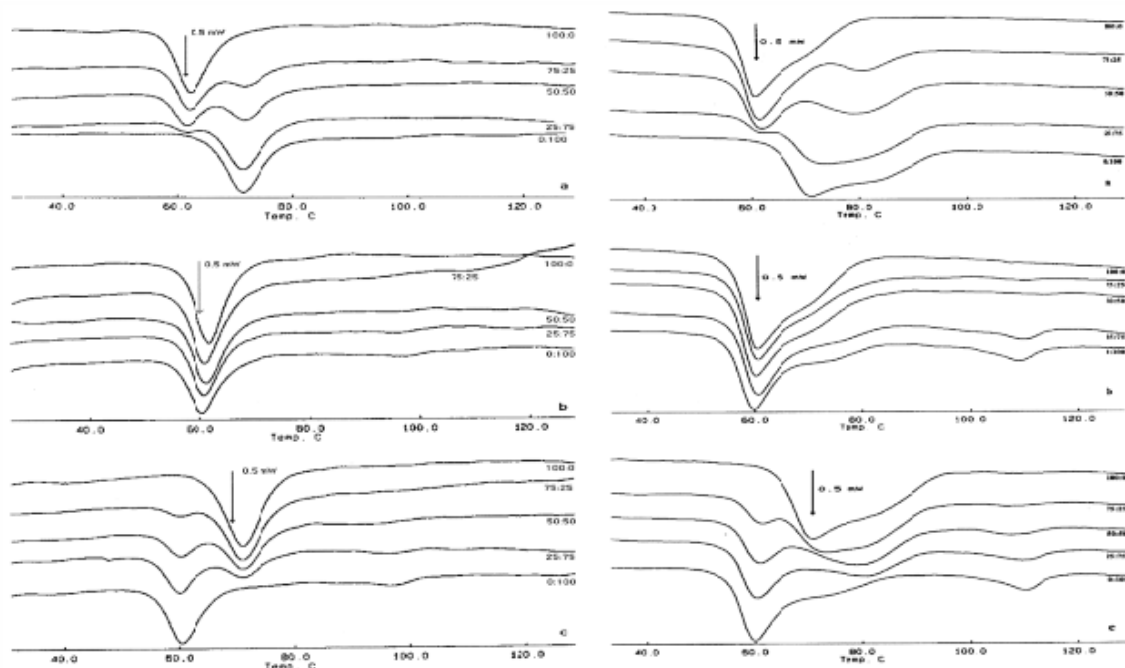


Figura 3: Exemplo de curvas de DSC de gelatinização de misturas de amidos de batata, milho ceroso e cevada, Ortega-Ojeda e Eliasson (2001).

Segundo ELGADIR *et al* (2012), a mistura de amidos é uma técnica antiga, e bastante utilizada, artesanal e industrialmente. Na produção de granulado de arroz, por exemplo, onde se misturam amido de milho e sagu junto à farinha de arroz. Além da redução de custos, a utilização destas misturas é devido aos atributos sensoriais conferidos aos produtos, que muitas vezes não se obtém utilizando apenas um dos amidos.

Ocorrem mudanças nas características de pasta, textura e retrogradação sem mudar a estrutura nativa do amido. As moléculas de amido de diferentes fontes botânicas podem interagir e assim produzem atributos

únicos às misturas. Além de que misturas de amidos em geral exibem propriedades viscoelásticas únicas que depende também da combinação dos amidos misturados, das propriedades intrínsecas de cada amido, do tamanho relativo dos grânulos (PARK *et al*, 2009 e ZHANG *et al*, 2011). Elgadir *et al* (2012), relataram que as características das misturas serem próximas das dos amidos modificados, pode ser devido às interações entre as partes solubilizadas de um amido com os grânulos do outro amido.

3.8 Modificação física – Tratamento com umidade e temperatura (HMT)

A utilização de técnicas de modificação física de amidos, como o tratamento com calor-umidade, que não afeta a estrutura granular do amido, têm sido amplamente estudadas (TORRES *et al*, 2013).

No tratamento calor-umidade (HMT- *heat moisture treatment*), são utilizadas normalmente baixas umidades (<35% w/w) e temperaturas elevadas, ou seja, temperaturas de gelatinização do amido (90-120°C), por um período pré-determinado de tempo. Este tipo de modificação física tem sido mais aceita pelo consumidor, já que não é necessária a utilização de produtos químicos para modificação do amido, sendo considerada natural e segura (LI, WARD e GAO, 2011; ANDRADE *et al*, 2013).

Este tipo de tratamento físico confere uma maior estabilidade térmica ao amido, propriedades interessantes para utilização em alimentos enlatados e congelados (ZAVAREZE e DIAS, 2011). Independente da origem do amido, o tratamento HMT promove além do alargamento da faixa de temperatura de gelatinização, uma diminuição na lixiviação, e também de alterações na estabilidade térmica e retrogradação (ZAVAREZE *et al*, 2010; Klein *et al*, 2013).

Segundo Klein *et al*, (2013), os resultados dos estudos com calor e umidade em amidos, tem respostas diferentes dependendo da fonte botânica do amido estudado, sendo que amidos com estrutura cristalina padrão B têm se mostrado os mais suscetíveis à este tipo de tratamento.

Outro tipo de modificação hidrotérmica é o *annealing*, que envolve o aquecimento dos grânulos de amido em excesso de água a uma temperatura acima da transição vítrea, mas abaixo da temperatura de início gelatinização.

Esta técnica pode modificar significativamente propriedades físico-químicas dos grânulos de amido, geralmente envolvendo a diminuição da solubilidade, um estreitamento do intervalo de transição térmica com um aumento temperaturas de gelatinização e variação de entalpia, aumento da estabilidade de pasta e susceptibilidade enzimática (WANG, JIN e YU, 2013). Diferente do HMT, no *annealing* utiliza-se um tratamento com alta umidade e temperaturas mais baixas.

3.9 Técnicas termoanalíticas

Segundo Ionashiro (2005), trata-se de um grupo de técnicas analíticas que são utilizadas com o objetivo de monitorar o comportamento de um determinado material em função do tempo ou temperatura. A análise térmica foi introduzida no Brasil por volta dos anos 60, e atualmente alcançou sofisticação, e ganhou notoriedade por sua variada aplicação tanto na pesquisa quanto no desenvolvimento de produtos e seu controle de qualidade.

As análises térmicas mais utilizadas e citadas são: Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Através destas técnicas é possível se obter informações sobre a variação de massa, estabilidade térmica, água livre e ligada, pureza, ponto de fusão e ebulição, transições vítreas, etc. Podem ser utilizadas em várias áreas da pesquisa, como em tecnologia de alimentos, química, metalúrgica, geológica, botânica, agrônômica e criminalística (ALMEIDA *et al*, 2011).

3.9.1 Termogravimetria (TG)

É uma técnica analítica que mede a variação da massa de uma amostra em função da variação de temperatura ou tempo, quando uma amostra é submetida a uma variação controlada de temperatura. Durante este processo de variação de massa em função da variação da temperatura é gerada uma

curva termogravimétrica também conhecida como curva TG. As curvas TG fornecem dados necessários para prever a estequiometria, estabilidade térmica, composição e estabilidade dos compostos intermediários e a composição final do da amostra (WENDLANDT, 1986).

Segundo Ionashiro (2005), em uma curva de TG, os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e isto permite a análise quantitativa dos dados. Na Figura 4, é possível observar uma representação da curva TG, e do recurso matemático DTG.

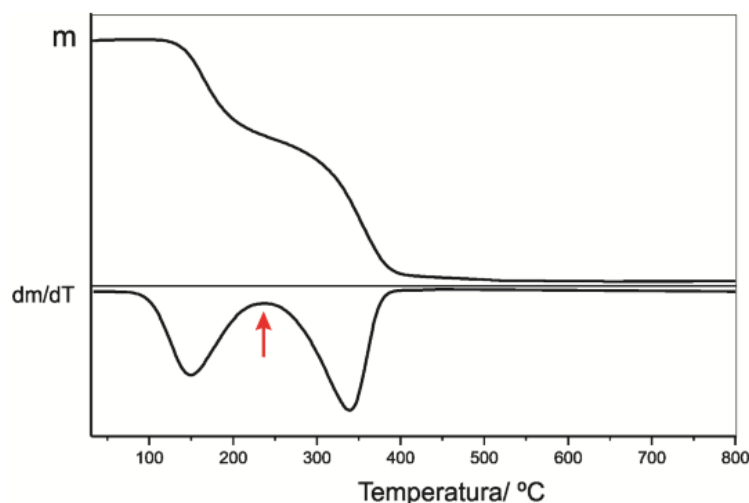


Figura 4: Curva TG/DTG do ácido acetilsalicílico, $m = 8,131 \text{ mg}$, razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar 150 mL min^{-1} , suporte de amostra de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Fonte: Ionashiro, (2005).

Segundo Ionashiro (2005), alguns fatores podem influenciar no aspecto da curva TG. Estes fatores são divididos em dois grupos: fatores instrumentais (razão de aquecimento do forno, atmosfera do forno, geometria do suporte de amostras e do forno), e as características da amostra (tamanho das partículas, quantidade de amostra, solubilidade dos gases liberados na própria amostra, calor de reação, compactação, condutividade térmica e natureza da amostra).

3.9.2 Termogravimetria derivada (DTG)

A termogravimetria derivada (DTG) é um recurso matemático obtido através da derivada primeira da curva TG em função do tempo ou da temperatura. Na curva DTG, os degraus da curva TG são correspondidos por

picos que delimitam áreas proporcionais a perda de massa naquele evento térmico (Figura 4) (WENDLANT, 1986). As curvas obtidas através deste recurso se assemelham às curvas térmicas diferenciais, permitindo a obtenção de informações adicionais. Várias são as vantagens da utilização deste recurso, como: exatidão das temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima, utilização das áreas dos picos para determinações quantitativas, clara distinção de sucessão de reações que muitas vezes não são observadas nas curvas TG (IONASHIRO, 2005).

3.9.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a técnica na qual a diferença de energia fornecida à amostra e a um material referência é registrada, em função da temperatura enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO, 2005). A Figura 4 mostra uma curva típica obtida pela técnica DSC.

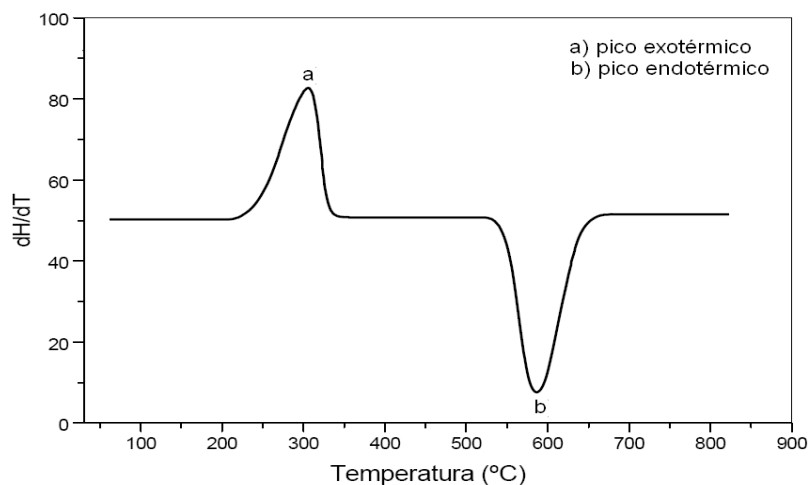


Figura 5: Representação da curva DSC. Fonte: adaptado IONASHIRO, (2005).

Segundo Ionashiro (2005), esta técnica possibilita estudos que envolvem as variações de entalpia (ΔH), e também as transições vítreas, cristalinas, em reações exotérmicas ou endotérmicas.

3.10 Microscopia de força atômica- modo não contato (NC-AFM)

A morfologia e a topografia de superfícies é uma característica física importante de produtos sólidos e tem um impacto não apenas sobre as propriedades sensoriais do produto final, mas também em seu comportamento durante o processamento, armazenamento e uso. Portanto, vários são os métodos de análise de superfície dos grânulos de amido, sendo que a microscopia de força atômica é também utilizada para estudar a estrutura interna dos grânulos. A AFM permite que as imagens da superfície tenham alta resolução, e dependendo do caráter das interações entre a ponta e a superfície da amostra, existem três principais formas de aquisição das imagens, o método contato o não contato e o “tapping” (JUSZCZAK, FORTUNA e KROK, 2003).

A Figura 6 ilustra como é obtido o cálculo do diâmetro e rugosidade média no amido.

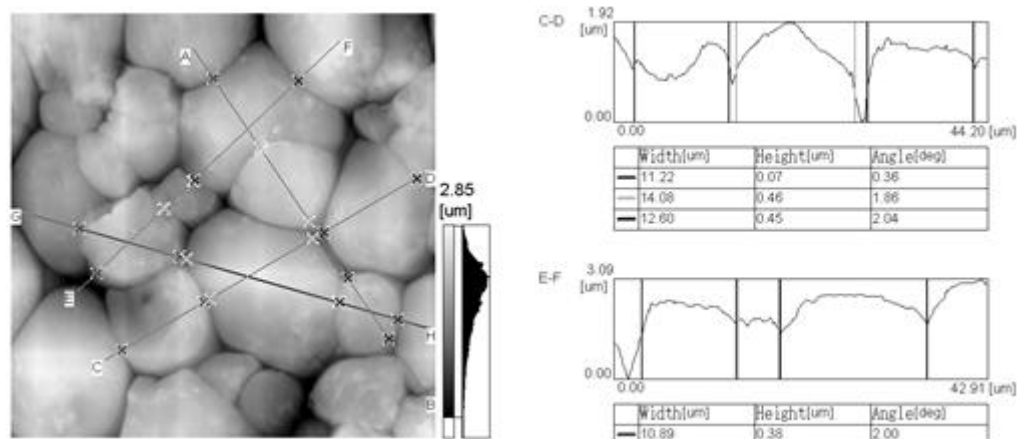


Figura 6: Demonstração de cálculo de diâmetro e rugosidade média. Fonte: Colman, Demiate e Schnitzler (2012).

A microscopia de força atômica é uma ferramenta importante que, entre as diversas técnicas microscópicas tem sido muito empregada no estudo e caracterização de grânulos de amido, principalmente em estudos relacionados à forma e tamanho de grânulos, alterações químicas ou físicas de produtos e usos potenciais de amidos. A microscopia de força atômica método não contato aplicada a análise de amidos possibilita o cálculo da

rugosidade média das amostras bem como a determinação dos diâmetros médios dos grânulos (BENINCA *et al*, 2013 a; BENINCA *et al*, 2013 b).

3.11 Propriedades de pasta (RVA)

No início do aquecimento de amido disperso em excesso de água, ocorre o inchamento dos grânulos de amido ocasionando um aumento na viscosidade da pasta (tempo e temperatura de empastamento); neste ponto, polímeros com menor massa molar, particularmente moléculas de amilose, começam a ser lixiviadas dos grânulos. O pico de viscosidade é observado quando os grânulos, em sua maioria, estão totalmente inchados. Ao se manter a pasta em 95 °C sob agitação constante, os grânulos começam a se romper, e a solubilização dos polímeros proporciona uma diminuição da viscosidade (quebra/*break*). Com o resfriamento ocorre a reorganização de alguns polímeros de amilose e amilopectina formando um gel que aumenta a opacidade e a viscosidade da pasta e este processo chama-se retrogradação/*setback* (WHISTLER e BEMILLER, 1997).O que pode ser observado na Figura 7.

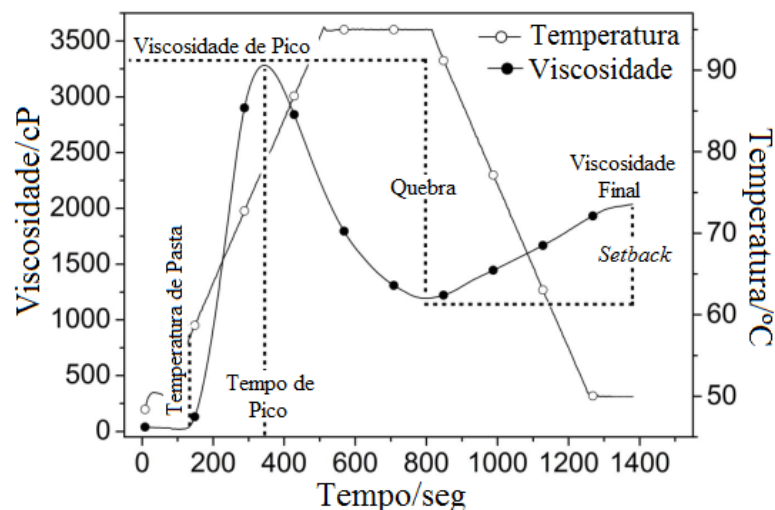


Figura 7: Parâmetros de viscosidade obtidos através das curvas RVA. Fonte: Colman, Demiate e Schnitzler (2012).

Isto ocorre devido à forte tendência de formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas adjacentes. A associação das moléculas dos

polímeros constituintes do amido propicia o desenvolvimento de uma rede tridimensional mantida coesa pelas áreas cristalinas. Esta rede é formada por grânulos de amido parcialmente inchados e componentes do amido em solução (SILVA *et al*, 2008).

3.12 Difratometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X possibilita a identificação da natureza botânica dos amidos revelando a presença e as características da estrutura cristalina dos grânulos de amido (SINGH *et al*, 2003).

Para a determinação das fases cristalinas a técnica de difração de raios X é a mais indicada. Isto devido ao fato de que nos cristais, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios DRX. Os raios X são difratados por um cristal porque os elétrons dos seus átomos absorvem a radiação e então servem como fontes secundárias que reemitem radiações em todas as direções (PADILHA e AMBROSIO, 2004).

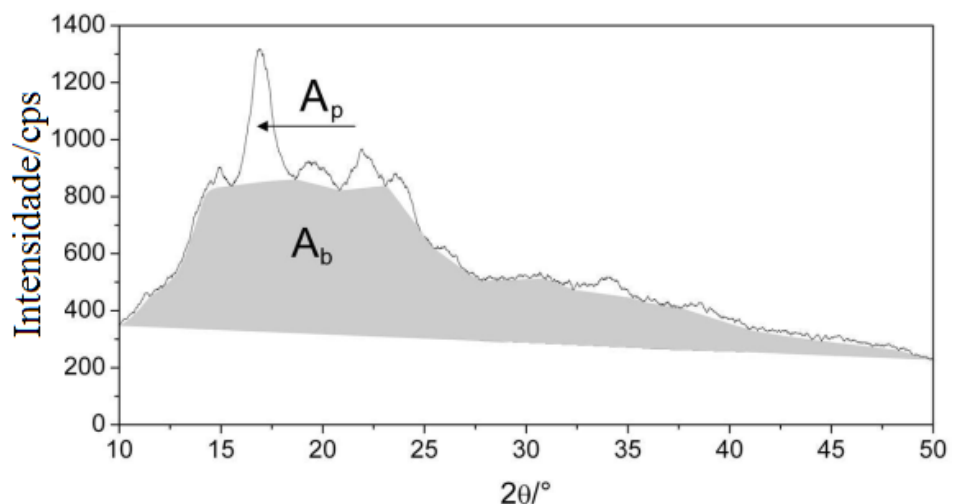


Figura 8: Parâmetros para cálculo do grau de cristalinidade. Fonte: Colman, Demiate e Schnitzler (2012).

Observa-se na Figura 8 que a área acima da curva foi tomada como a parcela cristalina (A_p), e a área mais baixa entre a curva e a linha de base foi tomada como a parcela amorfa (A_b). A área do pico de difração superior e a

área total de difração foram integradas. E, a equação para calcular o grau de cristalinidade relativa é a seguinte:

$$X_c = \frac{A_p}{(A_p + A_b)} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde **X_c** refere-se ao grau de cristalinidade relativa, **A_p** é a área dos picos (parcela cristalina), **A_b** refere-se à área de base (parcela amorfa).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para realização deste estudo utilizou-se dos seguintes materiais: mandioca, batata doce e batata que foram adquiridos no comércio local de Ponta Grossa – PR, liquidificador, peneira mesh 270 e 80, estufa com circulação de ar TE-394/1 (Tecnal, Piracicaba, SP, Brasil), água destilada, balança analítica AUW220D (Shimadzu, Quioto, Japan), dessecador, agitador de tubos 162 (Tecnal, Piracicaba, SP, Brasil), TGA 50 (Shimadzu, Quioto, Japan), DSC Q-200 (TA Instruments, New Castle, DE, USA), Viscosímetro RVA-4 (Newport Scientific, Jessup, MA, USA), Microscópio de Força Atômica SPM-9600 (Shimadzu, Quioto, KYT, Japan), Difractômetro de raios-X Ultima 4 (Rigaku, Tokyo, Japan), Autoclave Vertical AV-50 (Phoenix Luterco), Moinho Analítico M20 (Ika, Wilmington, NC, USA), Destilador de Nitrogênio MA-036 plus (Marconi, Piracicaba, SP, Brasil), Mufla 2310 (Jung, Blumenau, SC, Brasil), Estufa E.L. 1.4 (Odontobras, São Paulo, SP, Brasil), Extrator Soxhlet Sebelin TE188 (Tecnal, Piracicaba, SP, Brasil), Bloco digestor BTC-9090 (Marconi, Piracicaba, SP, Brasil), Capela de exaustão, Banho Dubnoff TE053 (Tecnal, Piracicaba, SP, Brasil), pHmetro PHS-3B (Labmeter, Santiago, Santiago, Chile), Softwares: Universal Analysis-2000, TA-60-Shimadzu, Origin For Lab (6.0), SPM Manager for Windows (3.03), Thermocline for Windows e SASM-Agri (8.2).

4.2 Extração dos amidos de mandioca, batata doce e de batata

A mandioca, a batata doce e a batata foram lavadas para a remoção de terra e sujidades, e em seguida descascadas e cortadas manualmente, conforme metodologia adaptada de Costa *et al* (2013). As fatias foram trituradas em liquidificador por dois minutos na proporção vegetal (mandioca, batata doce e batata) e água de 1:2, formando uma massa, que, então, foi passada em uma peneira de 270 mesh, no caso do amido de batata foi

passado em um peneira 80 mesh, e lavada com água destilada corrente para a retirada de amido livre do bagaço. Logo após, o bagaço passou por uma segunda extração em liquidificador por dois minutos na proporção vegetal (mandioca, batata doce e batata) e água de 1:1. O material obtido foi novamente peneirado e o bagaço descartado.

O leite de amido obtido foi disposto em bandejas plásticas para decantação por aproximadamente 2 horas. A água sobrenadante foi removida do decantado. A secagem do amido foi feita em uma estufa com circulação de ar a temperatura de aproximadamente 35 °C, para que não houvesse a gelatinização do amido. Após seco, os grumos de amido foram desintegrados em moinho analítico, codificado e acondicionado em frasco plástico para ser armazenado em dessecador para a realização das análises.

4.3 Misturas dos amidos nativos

As misturas binárias dos amidos foram realizadas nas razões 1:1 e 1:2 (p/p), até completar-se 30g de mistura, conforme a Tabela 1. Após os amidos estarem devidamente secos e livres de grumos. As misturas foram mantidas em dessecador com agente secante.

Tabela 1: Misturas binárias dos amidos estudados (p/p)

Misturas binárias	Proporção (p/p)
Amido de mandioca:amido de batata	1:1
Amido de mandioca:amido de batata doce	1:1
Amido de batata:amido de batata doce	1:1
Amido de mandioca:amido de batata	1:2
Amido de mandioca:amido de batata doce	1:2
Amido de batata:amido de batata doce	1:2
Amido de mandioca:amido de batata	2:1
Amido de mandioca:amido de batata doce	2:1
Amido de batata:amido de batata doce	2:1

4.4 Composição centesimal

A análise centesimal dos amidos nativos e das misturas foi realizada de acordo com as metodologias oficiais AOAC para proteínas (AOAC 2000, 992.23) fibras (AOAC 2000, 985.29), lipídeos (AOAC 2000, 945.38), cinzas (AOAC 2000, 923.03) e umidade (AOAC 2000, 934.01). O teor de carboidratos foi calculado por diferença.

4.5 Modificação física - HMT

Os amidos modificados fisicamente na autoclave foram: amidos nativos de mandioca, batata doce e de batata e as misturas nas proporções 1:1 (p/p).

Segundo Zavareze e Dias (2011), o tratamento físico HMT (*heat moisture treatment*) é uma modificação física que envolve a utilização umidade superior à do amido seco (de 10 a 35%) e aquecimento em temperaturas superiores as de gelatinização do amido, durante um período de tempo de 15 minutos até 16 horas.

As umidades dos amidos foram determinadas utilizando o equipamento TGA-50 (Shimadzu), nas seguintes condições: massa da amostra de aproximadamente 8,0 mg; atmosfera de ar sintético a uma vazão de 150 mL.min⁻¹; razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, de 30 °C a 150 °C. A partir do valor da umidade obtida calculou-se estequiometricamente a quantidade de amido que deveria ser pesada para obter-se uma umidade final de 10, 15 e 20%. As amostras foram mantidas em estufa com circulação de ar a 35°C até obtenção da umidade desejada. Os amidos a 10, 15 e 20% foram transferidos para recipientes herméticos, para evitar a entrada de umidade, e levados para autoclave, onde permaneceram durante 1 hora em uma temperatura de 121°C. Após o término deste processo as amostras permaneceram em dessecador com sílica, portanto as amostras voltaram à sua umidade natural.

4.6 Técnicas termoanalíticas

O equipamento TGA-50 (Shimadzu) foi preliminarmente calibrado com peso padrão e com oxalato de cálcio mono-hidratado. Enquanto o equipamento DSC Q-200 (TA Instruments) foi previamente calibrado com padrão índio puro (99%), ambos os equipamentos foram calibrados seguindo as normas do fabricante.

As amostras foram mantidas em dessecador com agente secante até massa constante quando então foram pesadas e acondicionadas em micro-cadinhos pré-tarados na termobalança. Para a análise térmica em DSC: o equipamento estava dotado de micro-cadinho de alumínio de referência (vazio e idêntico ao da amostra), ambos selados, e o programa Universal Analysis-2000 foi utilizado para obtenção dos dados. Para a análise térmica em TG: o equipamento estava dotado de uma balança devidamente calibrada, e Foi utilizado micro-cadinho de α -alumina aberto para análise da amostra, o programa utilizado para a obtenção dos valores de observação das curvas foi o TGA-50-Shimadzu, enquanto para obtenção das curvas DTG foi utilizado o software Origin for lab (6.1).

4.6.1 Termogravimetria e Termogravimetria derivada (TG-DTG)

A termogravimetria foi realizada nas seguintes condições:

- massa da amostra de aproximadamente 8,0 mg;
- atmosfera de ar sintético a uma vazão de 150 mL.min⁻¹;
- razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, de 30 °C a 650 °C.

A balança do equipamento foi tarada, posteriormente zerada para a amostra ser colocada diretamente no cadinho de α -alumina que mostrará seu peso, até que o equipamento inicie a análise, para obtenção das curvas termogravimétricas.

Para remoção de impurezas, os cadinhos de α -Al₂O₃ utilizados na TG foram mergulhados em com ácido nítrico e posteriormente levados à chama oxidante do bico de Bunsen até completa evaporação.

4.6.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Cada amostra levada à análise por calorimetria exploratória diferencial foi misturada a água (proporção amido:água de 1:4) e deixada em repouso por uma hora para intumescimento dos grânulos de amido. Neste período, a suspensão pode sofrer precipitação natural, por isso, se necessário, a fim de promover a homogeneização, cada amostra foi agitada com um agitador de tubos antes de realizar a análise. Após, com uma micropipeta, foram inseridos 10 μL da suspensão em um micro-cadinho de alumínio que posteriormente foi selado e levado ao equipamento, que é calibrado com padrão índio puro (99,9%). Antes de iniciar o processo, acondicionou-se ao equipamento um micro-cadinho vazio, idêntico ao da amostra, que serviu como referência. Com o objetivo de se obter a entalpia de gelatinização das amostras, a análise de DSC foi realizada nas seguintes condições:

- massa da amostra de aproximadamente 4,0 mg (em suspensão);
- atmosfera de ar sintético a uma vazão de 100 mL min^{-1} ;
- razão de aquecimento igual a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de 30 $^{\circ}\text{C}$ a 100 $^{\circ}\text{C}$.

A amostra permaneceu no equipamento por aproximadamente 7 min, a curva foi analisada através do software Universal Analyses 2000.

4.7 Microscopia de força atômica- modo não contato (NC-AFM)

As amostras foram analisadas com um de microscópio de força atômica disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual Ponta Grossa. Cerca de 1 grama do amido foi compactado formando uma pastilha em seguida analisada pelo Microscópio de Força Atômica SPM-9600Shimadzu. As imagens foram geradas com auxílio do software SPM Manager versão 3.03 for Windows.

4.8 Propriedades de pasta – Viscoamilograma (RVA)

Uma suspensão de 8% de amido (base seca) em 28g de massa total foi preparada em recipiente metálico do equipamento e então submetida a um aquecimento controlado e ciclo de arrefecimento sob agitação constante onde foi aquecido e resfriado. A amostra foi analisada no equipamento *Rapid Visco Analyser Series 4 (RVA-4)* – Newport Scientific e as curvas de viscosidade serão geradas com auxílio do software *Thermocline for Windows*.

A rampa foi processada da seguinte maneira: aquecimento até 50 °C passou 2 min nesta temperatura para equilíbrio, aquecimento em 6 °C min⁻¹ até alcançar 95 °C onde permaneceu nesta temperatura durante 5 min. Resfriamento em 6 °C min⁻¹ até 50 °C e mantida esta temperatura durante 2 min, todo o experimento foi realizado com agitação de 160 rpm. Parâmetros como viscosidade máxima, viscosidade mínima a 95 °C, viscosidade final a 50 °C, quebra e retrogradação foram registrados através do software.

4.9 Difratomia de raios X (DRX)

As amostras foram analisadas no equipamento de Difratomia de raios X do Complexo de Laboratórios Multiusuário da Universidade Estadual Ponta Grossa.

Cada amostra foi depositada sobre um suporte de vidro próprio do equipamento e exposta a radiação CuK α , (comprimento de onda de 1.542 Å) submetida a 20 kV, corrente de 20 mA no Difrátômetro de raios-X Ultima 4 (Rigaku), em um tempo de varredura de 0.5° min⁻¹ na geometria Bragg-Brentano de 5 < θ < 70. Os difratogramas de difração por raios X de todas as amostras passaram pela aplicação de '*smoothing*' para diminuir os ruídos instrumentais.

4.10 Análise estatística

Todas as análises descritas (exceto TG/DTG) foram realizadas em triplicata. A Análise de variância (ANOVA) e teste de *Duncan* foram utilizados para comparar médias das amostras ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) utilizando o *software Sasm-Agri* (Sistema para Análise e Separação de Médias em Experimentos Agrícolas, Versão 8.2).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição centesimal

Os resultados de composição centesimal dos amidos nativos de mandioca, batata doce e de batata estão descritos na Tabela 2. A partir dos resultados é possível perceber que os valores ficaram muito parecidos para os amidos nativos, e conseqüentemente para as misturas binárias.

Tabela 2: Composição centesimal dos amidos nativos de mandioca (a), (b) batata doce, (c) batata, (d) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:2 e (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2, (j) amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido batata mais amido de batata doce-2:1.

Amostras	Proteína (%p/pbs)	Lipídeos (% p/pbs)	Cinzas (% p/pbs)	Umidade (%) p/p)	Fibras (%) p/pbs)	Carboidratos (%) p/pbs)
(a)	0,23	0	0,93	11,32	0,88	86,65
(b)	0,28	0	0,96	10,94	0,92	86,9
(c)	0,19	0	1,1	10,28	1,04	87,39
(d)	0,21	0	1,01	12,78	0,96	85,04
(e)	0,25	0	0,94	10,64	0,9	87,27
(f)	0,23	0	1,03	9,79	0,98	87,97
(g)	0,3	0	1,56	9,99	1,48	86,67
(h)	0,39	0	1,42	10,35	1,36	86,48
(i)	0,37	0	1,51	9,62	1,44	87,06
(j)	0,32	0	1,47	9,52	1,4	87,29
(k)	0,37	0	1,4	10,21	1,34	86,68
(l)	0,33	0	1,58	9,48	1,5	87,11

Mishra e Rai (2006) encontraram valores de umidade de 9,37 e 7,54, lipídeos 0,32 e 0,51 e cinzas 0,39 e 0,20 para os amidos de batata e mandioca respectivamente. Em outro estudo, Deng *et al*, (2013) através de análises de composição, encontraram os valores de 0,088 para proteína no amido de batata doce.

Zaidul *et al*, (2007), em estudo sobre amidos de trigo, batata, batata doce, inhame e mandioca, obtiveram resultados para proteína no amido de batata, batata doce e mandioca com valores <0.1 para todos. E com relação aos lipídeos, neste mesmo estudo, para os três amidos os resultados foram negativos.

5.2 Técnicas termoanalíticas

5.2.1 Termogravimetria e Termogravimetria derivada

As curvas TG/DTG (Figuras 9, 10, 11 e 12) mostram que ocorreram três perdas de massa. A primeira perda corresponde à desidratação. Os compostos depois de anidros demonstraram estabilidade. Em seguida ocorreram a segunda e a terceira perda em duas etapas consecutivas, e estas perdas foram atribuídas à decomposição e oxidação da matéria orgânica respectivamente. As curvas DTG mostram-se sobrepostas às curvas TG, a partir destas pode-se observar com mais clareza as três perdas de massa das amostras. Os dados de Termogravimetria, obtidos neste trabalho para todas as amostras estudadas estão expostos nas tabelas 3, 4, 5 e 6.

5.2.1.1 Amidos nativos

A Figura 9 mostra as curvas TG/DTG, nela podem-se observar as três perdas de massas citadas na Tabela 3, bem como a semelhança entre elas.

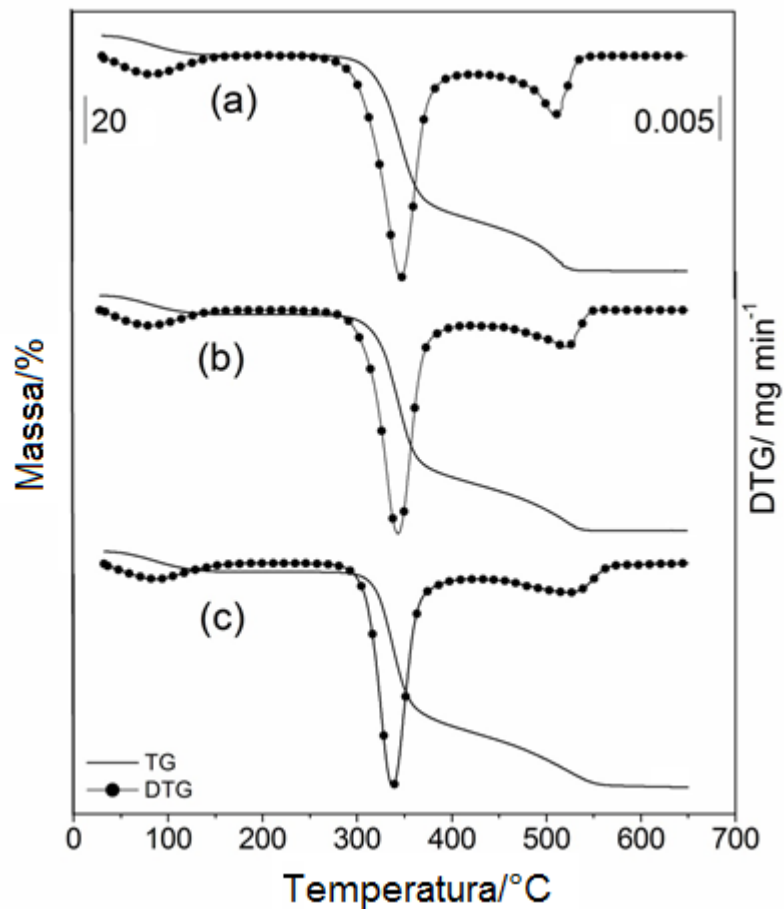


Figura 9: Curvas TG e DTG: (a) amido nativo de mandioca, (b) amido nativo de batata doce e (c) amido nativo de batata.

Na Tabela 3 estão expostos os resultados das curvas TG/DTG dos amidos nativos de mandioca, batata doce e de batata. É possível observar que os três amidos demonstraram comportamento semelhante, tanto em perdas de massa quanto nas temperaturas em que ocorreram as perdas. Os resíduos finais de cada amostra de amido nativo foram (a) 0,92; (b) 0,96 e (c) 1,1% da massa inicial de cada amostra.

Alberton *et al* (2014), verificaram valores de perdas de massa para o amido de mandioca nativo de 10,63 % para desidratação, 75,52 % para decomposição da matéria orgânica e 13,53 % para oxidação da matéria orgânica. Valores próximos dos encontrados neste trabalho, a diferença pode ser devida ao fato de no estudo citado acima o amido era comercial.

Tabela 3: Resultados das curvas TG/DTG para: (a) amido nativo de mandioca, (b) amido nativo de batata doce e (c) amido nativo de batata.

Amostras	TG Resultados		DTG Resultados	
	Etapas	$\Delta m/\%$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$
(a)	1 st	8,32	30-196	82,79
	estabilidade	-	196-242	-
	2 nd	69,26	242-423	346,91
	3 rd	21,50	423-582	509,85
	1 st	7,98	30-199	82,73
	estabilidade	-	199-251	-
(b)	2 nd	71,34	251-425	344,70
	3 rd	19,72	425-581	520,88
	1 st	8,67	30-200	86,29
(c)	estabilidade	-	200-262	-
	2 nd	68,18	262-426	337,36
	3 rd	22,04	426-588	522,60
	1 st	8,67	30-200	86,29

^(*) Δm perda de massa, (%), ΔT variação de temperatura, T_p temperatura de pico.

De acordo com Noda *et al* (2007), o fosfato ligado às moléculas de amilopectina é presente em amidos de raízes e tubérculos. O amido de batata contém a maior quantidade de fosfato orgânico. As cultivares de batata apresentam variações nas características físico-químicas, incluindo o teor de fósforo. Ellis *et al* (1998), em seu estudo encontrou um valor de quantidade de fósforo no amido de batata de 0,08 (% w/w), valor bem superior aos encontrados no milho e na mandioca que foram 0,02 e 0,01 respectivamente. O que pode explicar o fato de o amido de batata ter apresentado um maior teor de resíduo final.

5.2.1.2 Misturas binárias dos amidos nativos

A Figura 10 mostra as curvas TG/DTG das misturas binárias dos amidos de mandioca, batata doce e de batata. Nela é possível observar as três

perdas de massa que ocorreram durante a análise, e também nota-se que as amostras se comportaram de maneira semelhante.

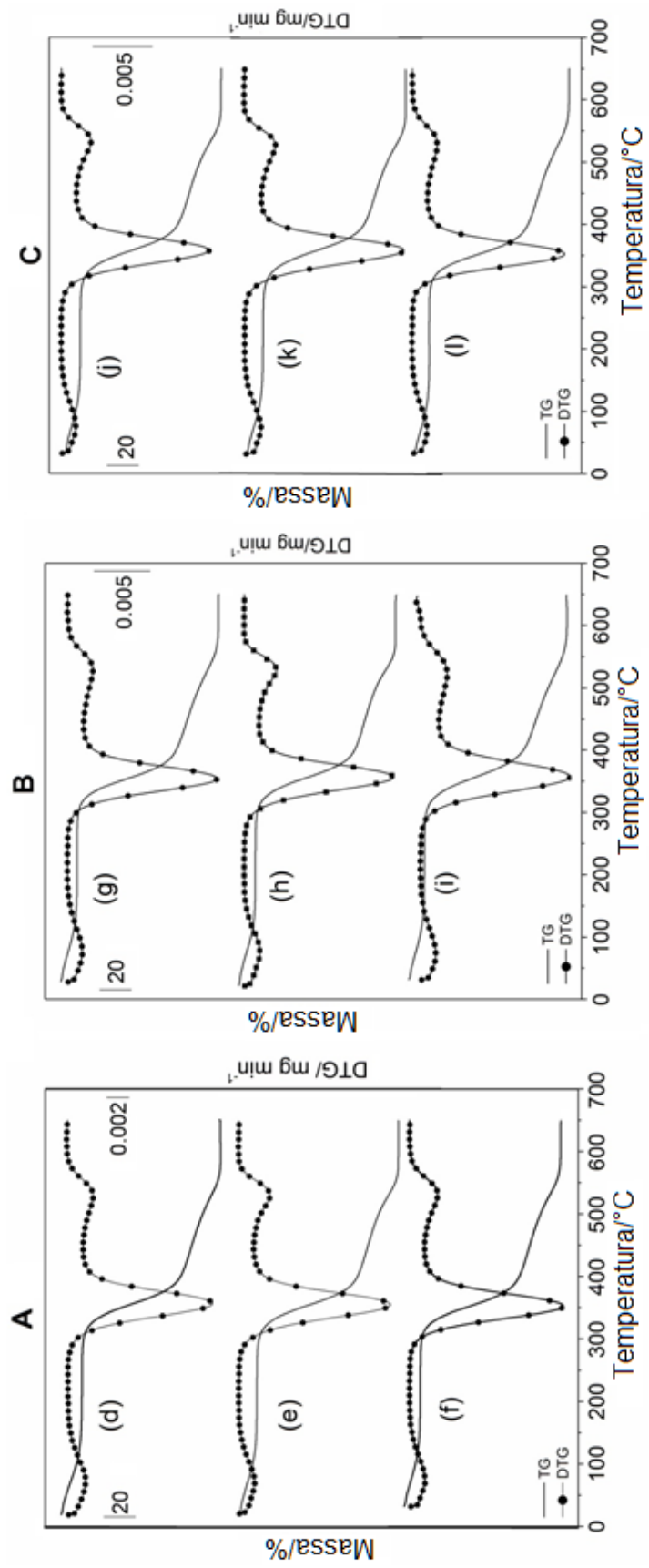


Figura 10: Curvas TG e DTG: A - (d) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, B - (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:2, (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2, C - (j) amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido batata mais amido de batata doce-2:1.

Na Tabela 4 estão os resultados das perdas de massa das misturas binárias de amidos de mandioca, batata doce e batata.

Tabela 4: Resultados de TG e DTG: (d) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:2, (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2, (j) amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido batata mais amido de batata doce-2:1.

Amostras	TG Resultados		DTG Resultados	
	Etapas	$\Delta m/\%$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$
	1 st	12,77	30-187	73
(d)	estabilidade	–	187-262	–
	2 nd	67,68	262-439	357,28
	3 rd	19,51	439-598	528,17
	1 st	10,64	30-210	69,26
(e)	estabilidade	–	210-261	–
	2 nd	69,41	261-446	355,41
	3 rd	19,41	446-592	530,15
	1 st	10,12	30-239	74,63
(f)	estabilidade	–	239-268	–
	2 nd	68,64	268-448	352,5
	3 rd	19,73	448-598	531,26
	1 st	10,02	30-218	75,37
(g)	estabilidade	–	218-259	–
	2 nd	68,21	259-441	354,54
	3 rd	20,55	441-599	528,52
	1 st	10,37	30-203	74,03
(h)	estabilidade	–	203-253	–
	2 nd	68,12	253-441	356,59
	3 rd	20,21	441-588	529,22
	1 st	9,61	30-214	73,26
	estabilidade	–	214-252	–

(i)	2 nd	69,06	252-441	357,4
	3 rd	20,4	441-598	523,22
	1 st	9,62	30-216	74,71
(j)	estabilidade	–	216-267	–
	2 nd	67,34	267-441	357,66
	3 rd	20,99	441-598	532,73
	1 st	10,21	30-195	70,75
(k)	estabilidade	–	195-256	–
	2 nd	69,08	256-440	357,7
	3 rd	19,82	440-598	527,46
	1 st	10,07	30-215	77,09
(l)	estabilidade	–	215-263	–
	2 nd	66,58	263-439	354,94
	3 rd	20,69	439-598	534,36

^(*) Δm perda de massa, (%), ΔT variação de temperatura, T_p temperatura de pico.

As perdas de massa foram semelhantes para todas as misturas, com relação às temperaturas em que ocorreram os eventos, houve algumas diferenças, não havendo diferença. Assim como as temperaturas em que ocorreram as perdas de massa.

5.2.1.3 Amidos nativos modificados fisicamente

Na Figura 10, observa-se as perdas de massa que as amostras de amidos de mandioca, batata doce e de batata modificados fisicamente apresentaram. É possível verificar as três perdas de massas que as amostras sofreram através das curvas TG/DTG.

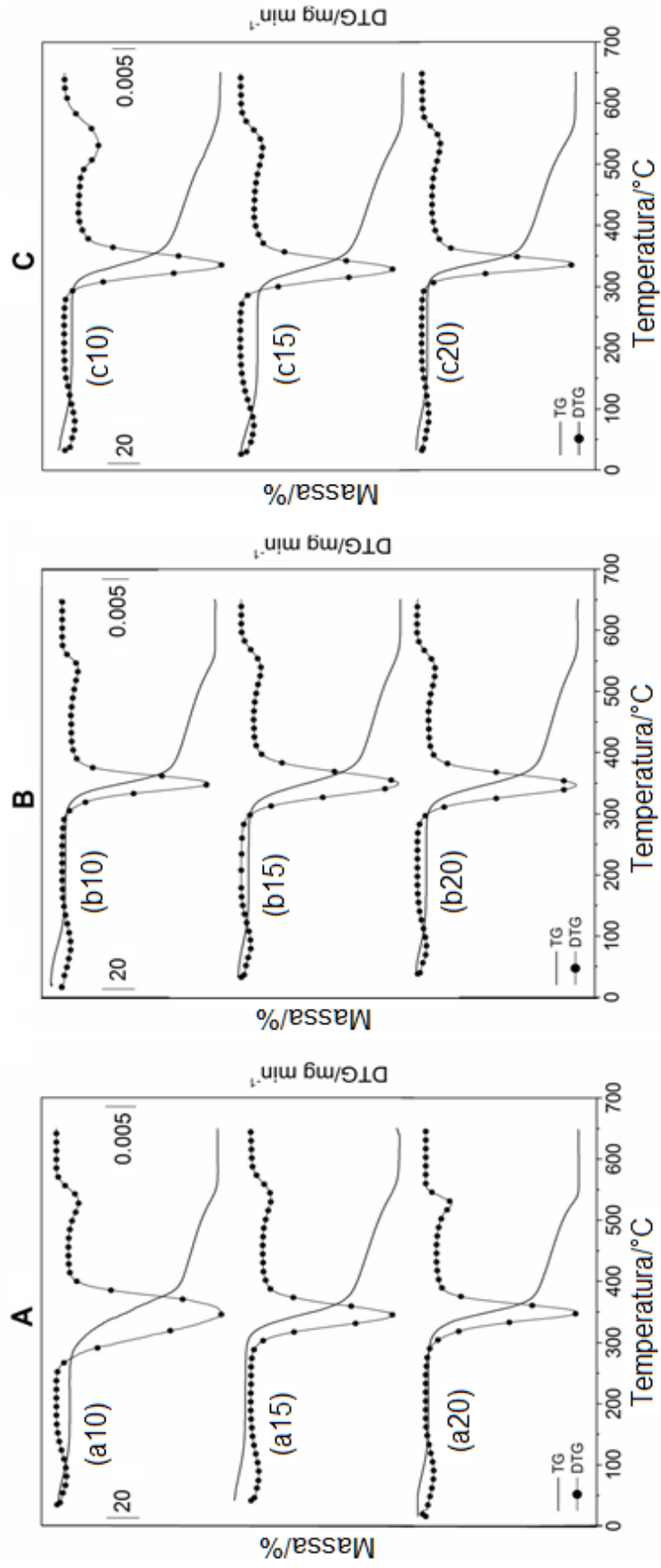


Figura 11: Curvas TG e DTG: A - (a10) amido de mandioca 10% de umidade, (a15) amido de mandioca 15% de umidade, (a20) amido de mandioca 20% de umidade, B - (b10) amido de batata doce 10% de umidade, (b15) amido de batata doce 15% de umidade, (b20) amido de batata doce 20% de umidade, C - (c10) amido de batata 10% de umidade, (c15) amido de batata 15% de umidade e (c20) amido de batata 20% de umidade.

Os valores das perdas de massa das amostras de amido de mandioca, batata doce e de batata modificados fisicamente, bem como as temperaturas em que aconteceram as perdas, estão expostos na Tabela 5.

Estas informações sugerem que a primeira perda de massa, correspondente à desidratação, teve uma queda nos valores, na segunda perda que corresponde à decomposição da matéria teve seus valores aumentados e a terceira perda equivalente à oxidação teve os valores diminuídos, quando comparadas às perdas de massa dos amidos nativos. O amido tratado fisicamente comparado ao nativo apresentou uma tendência a perder mais massa na fase de decomposição da matéria orgânica.

Tabela 5: Resultados de TG e DTG: (a10) amido de mandioca 10% de umidade, (a15) amido de mandioca 15% de umidade, (a20) amido de mandioca 20% de umidade, (b10) amido de batata doce 10% de umidade, (b15) amido de batata doce 15% de umidade, (b20) amido de batata doce 20% de umidade, (c10) amido de batata 10% de umidade, (c15) amido de batata 15% de umidade e (c20) amido de batata 20% de umidade.

Amostras	TG Resultados		DTG Resultados	
	Etapas	$\Delta m/\%$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$
(a10)	1 st	7,34	30-207	82,43
	estabilidade	–	207-240	–
	2 nd	75,29	240-449	347,57
	3 rd	17,12	449-598	528,27
(a15)	1 st	6,2	30-188	84,67
	estabilidade	–	188-260	–
	2 nd	74,07	260-449	344,54
	3 rd	19,43	449-598	534,82
(a20)	1 st	6,54	30-199	86,3
	estabilidade	–	199-259	–
	2 nd	75,24	259-441	349,24
	3 rd	17,52	441-592	526,88
(b10)	1 st	7,96	30-204	83,06
	estabilidade	–	204-258	–
	2 nd	74,32	258-450	348,06

	3 rd	17,64	450-600	534,98
	1 st	6,59	30-204	83,6
(b15)	estabilidade	–	204-258	–
	2 nd	76,3	258-450	348,06
	3 rd	16,75	450-600	534,98
	1 st	6,41	30-212	83,26
(b20)	estabilidade	–	212-268	–
	2 nd	76,55	268-447	346,68
	3 rd	16,11	447-597	535,01
	1 st	8,04	30-200	77,8
(c10)	estabilidade	–	200-268	–
	2 nd	67,52	268-424	336,18
	3 rd	23,1	424-598	532,33
	1 st	10,41	30-209	73,46
(c15)	estabilidade	–	209-261	–
	2 nd	66,72	261-425	328,72
	3 rd	22,12	425-597	526,6
	1 st	6,82	30-210	91,73
(c20)	estabilidade	–	210-272	–
	2 nd	70,31	272-441	337,15
	3 rd	21,3	441-597	532,14

^(*) Δm perda de massa, (%), ΔT variação de temperatura, T_p temperatura de pico.

Em estudo com mandioca orgânica tratada com calor e umidade, Andrade *et al* (2013), encontraram valores de perdas de massa para mandioca tratada com 10 % de umidade de 8,71 % na primeira perda, 75,69 % na segunda e 15,46 % na terceira e para o mesmo amido tratado com 20 % de umidade, obtiveram os seguintes valores, 14,55 % na primeira perda de massa, 70,05 % na segunda e 15,19 % na terceira. Valores semelhantes ao deste trabalho para o amido de mandioca tratado com 10 % de umidade.

As condições nas quais as análises térmicas são realizadas podem influenciar diretamente nos resultados obtidos, estes fatores podem ter origem instrumental ou operacional, como razão de aquecimento, natureza do suporte de amostras, profundidade dos raios do orifício de suporte no qual é colocada a amostra, natureza e dimensões dos termopares, diferentes equipamentos, calibração, natureza da referência, compactação da amostra, atmosfera do forno (IONASHIRO, 2005; WENDLANT, 1989).

5.2.1.4 Misturas binárias dos amidos de mandioca, batata doce e batata modificados fisicamente

Na Figura 12, podem-se observar as perdas de massa que as amostras das misturas binárias de amidos modificados fisicamente tiveram. É possível verificar as três perdas de massas que as amostras sofreram através das curvas TG/DTG.

Os dados apresentados na Tabela 6 demonstram que a primeira perda de massa que corresponde à desidratação, teve uma queda nos valores, na segunda perda que corresponde à decomposição da matéria orgânica teve seus valores aumentados enquanto a terceira perda equivalente à oxidação da matéria orgânica teve os valores diminuídos com relação aos valores apresentados para as misturas binárias de amidos não modificados.

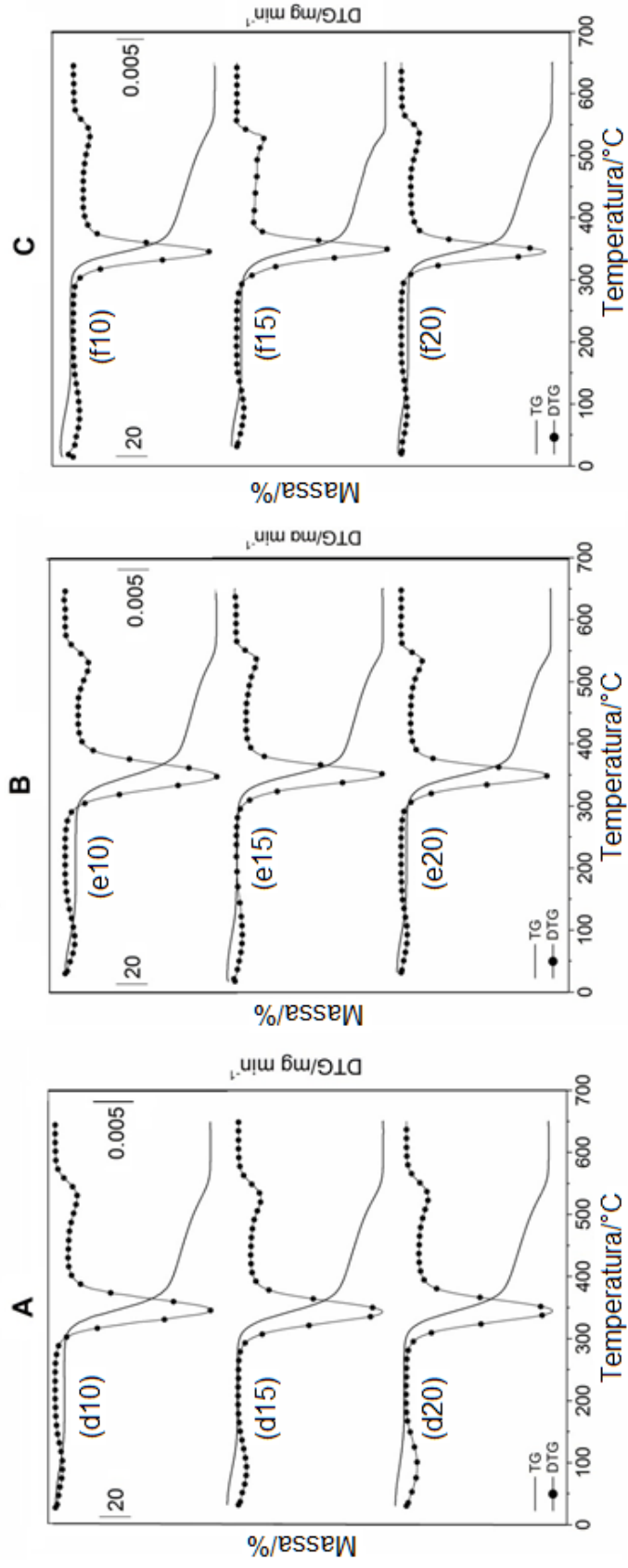


Figura 12: Curvas TG e DTG: A - (d10) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 10% de umidade, (d15) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 15% de umidade, (d20) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 20% de umidade, B - (e10) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (e15) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade, (e20) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade, C - (f10) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (f15) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (f20) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade.

Tabela 6: Resultados de TG e DTG: (d10) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 10% de umidade, (d15) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 15% de umidade, (d20) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 20% de umidade, (e10) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (e15) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade, (e20) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade, (f10) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (f15) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (f20) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade.

Amostras	TG Resultados		DTG Resultados	
	Etapas	$\Delta m/\%$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$
(d10)	1 st	5,81	30-204	94,29
	estabilidade	–	204-263	–
	2 nd	73,78	263-434	347,25
	3 rd	19,74	434-599	528,01
(d15)	1 st	6,4	30-187	88,37
	estabilidade	–	187-254	–
	2 nd	72,41	254-427	343,23
	3 rd	21,1	427-592	524,81
(d20)	1 st	5,73	30-216	96,77
	estabilidade	–	216-263	–
	2 nd	73,41	263-438	344,48
	3 rd	19,79	438-597	527,45
(e10)	1 st	5,98	30-202	90,56
	estabilidade	–	202-265	–
	2 nd	75,32	265-449	352,9
	3 rd	17,98	449-598	531,82
(e15)	1 st	6,03	30-210	90,38
	estabilidade	–	210-272	–
	2 nd	75,14	272-438	350,08
	3 rd	18,15	438-597	532,51
(e20)	1 st	6,1	30-208	90,92
	estabilidade	–	208-260	–
	2 nd	75,45	260-444	349,6
	3 rd	17,36	444-596	532,37

	1 st	5,68	30-197	86,21
(f10)	estabilidade	–	197-262	–
	2 nd	73,21	262-444	344,33
	3 rd	19,12	444-598	533,24
	1 st	6,19	30-201	91,63
(f15)	estabilidade	–	201-256	–
	2 nd	73,69	256-429	348,66
	3 rd	18,97	429-593	525,51
	1 st	6,38	30-213	91,76
(f20)	estabilidade	–	213-269	–
	2 nd	73,02	269-443	345,34
	3 rd	19,53	443-597	532,38

^(*) Δm perda de massa, (%), ΔT variação de temperatura, T_p temperatura de pico.

Verificou-se que estas amostras tenderam a perder mais massa na fase de decomposição da matéria, com relação aos nativos. As temperaturas em que ocorreram as perdas de massa tenderam a aumentar em cada fase das perdas, também se relacionadas aos nativos.

5.2.2 Calorimetria exploratória diferencial

A análise de calorimetria exploratória diferencial foi realizada a fim de se obter a entalpia de gelatinização dos amidos estudados. As temperaturas iniciais (T_0), de pico (T_p), de conclusão (T_c) e a entalpia (ΔH) obtidas, foram calculadas em triplicata e os resultados foram expressos nas Tabelas 7, 8, 9 e 10. Nas curvas de DSC de gelatinização podem-se observar quando o evento acontece, e estão expressas para todas as amostras estudadas nas Figuras 13, 14, 15 e 16.

5.2.2.1 Amidos nativos

Na Figura 13, estão representadas as curvas de DSC de gelatinização dos amidos nativos de mandioca, batata doce e batata. Pode-se observar o evento da gelatinização, e a pequena diferença para o amido de batata.

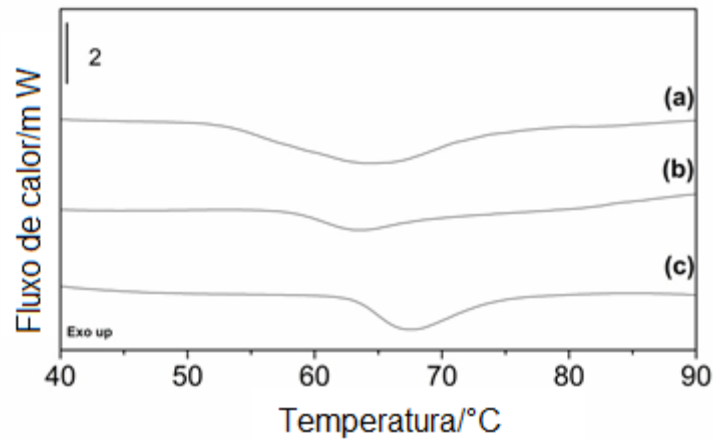


Figura 13: Resultados do DSC gelatinização para: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de batata doce nativo e (c) amido de batata nativo.

A partir dos resultados de DSC de gelatinização (Tabela 7) das amostras de amidos de mandioca, batata doce e de batata nativos pode-se observar que as entalpias de gelatinização são diferentes para cada amido, sendo que o amido de batata foi o que apresentou um maior ΔH_{gel} (14,72 J/g), e os amidos de mandioca (10,74 J/g) e de batata doce (11,08 J/g) apresentam ΔH_{gel} semelhantes.

Assim como as temperaturas (T_0 , T_p e T_c) que também foram maiores para o amido de batata. Em seu estudo, Torruco-Uco e Ancona-Betancur (2007), com de análise de DSC de amidos, determinaram valores para entalpia de gelatinização para o amido de mandioca de 9,6 (J/g), e batata doce 10,5 (J/g), resultados semelhantes ao deste estudo para mandioca e batata doce. Já Colman, Schnitzler e Demiate (2012) verificaram um valor de entalpia de gelatinização para o amido mandioca de 10,88 (J/g), valor muito próximo ao deste trabalho.

Tabela 7: Resultados do DSC gelatinização para: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de batata doce nativo e (c) amido de batata nativo.

Amostras	DSC gelatinização			
	$T_o^{\circ}\text{C}$	$T_p^{\circ}\text{C}$	$T_c^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{gel}}/\text{J.g}^{-1}$
(a)	54,46±0,03 ^c	64,67±0,02 ^b	72,3±0,26 ^c	10,74±0,32 ^c
(b)	57,24±0,02 ^b	64,04±0,04 ^c	74,77±0,01 ^b	11,08±0,09 ^b
(c)	64,18±0,01 ^a	68,97±0,02 ^a	76,86±0,04 ^a	14,72±0,12 ^a

(*) T_o "onset" temperatura inicial, T_p temperatura de pico, T_c "conclusion" temperatura de conclusão, ΔH_{gel} entalpia de gelatinização, (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de *Duncan* ($p>0,05$).

De acordo com Zhu *et al*, (2011), que analisaram amidos de algumas variedades de batata doce, a média obtida para entalpia de gelatinização foi de 11,2 (J/g), muito próximo ao valor determinado neste estudo. Já Deng *et al* (2013), que também analisaram amidos de algumas variedades de batata doce observaram o valor de ΔH_{gel} de 8,22 (J/g).

Lu *et al*, (2012), encontraram valor de entalpia de gelatinização para o amido de batata de 15,9 (J/g). Enquanto Varatharajan *et al*, (2010), chegaram ao resultado de entalpia de gelatinização também para a batata de 13,2 (J/g). Donovan, Lorenz e Kulp (1983) que observaram um valor de entalpia de 13,8 (J/g), valores que se assemelham aos resultados neste trabalho para o amido de batata.

5.2.2.2 Misturas binárias dos amidos nativos

As curvas de DSC de gelatinização estão representadas na Figura 12, a partir delas podem-se observar as curvas de cada amostra onde aconteceu o evento da gelatinização das amostras, e as temperaturas onde o evento começou e finalizou. Como se trata de misturas de amidos, com entalpias de gelatinização e temperaturas em que ocorreram os eventos diferentes, a junção dos amidos fez com que as curvas ficassem aparentemente diferentes das dos amidos sozinhos, como se fossem duas curvas.

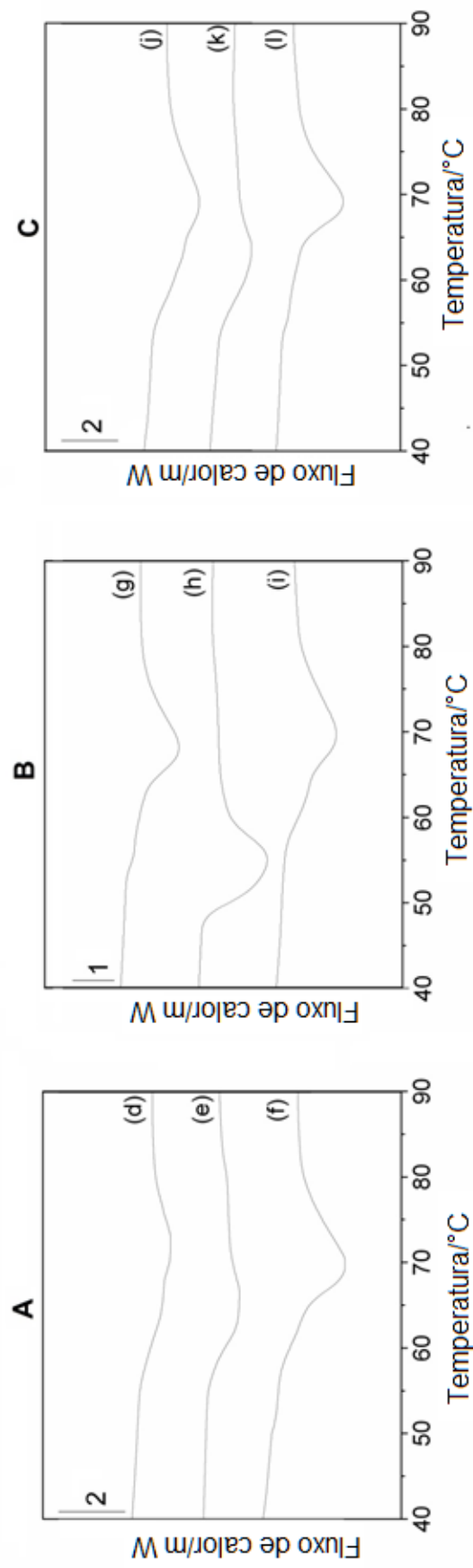


Figura 14: Curvas DSC de gelatinização: A - (d) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, B - (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:2, (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2, C - (j) amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido de batata mais amido de batata doce-2:1.

No estudo sobre misturas de amidos de batata, milho ceroso e cevada, Ortega-Ojeda e Eliasson (2001), obtiveram curvas de DSC de gelatinização para as misturas por eles estudadas. Assim como neste estudo, foi possível observar que as curvas de gelatinização de misturas de amidos se apresentam mais abertas, e muitas vezes aparecendo dois eventos em uma curva. Também encontraram valores de entalpia relativamente maiores para as misturas que continham amido de batata.

A partir dos resultados de DSC de gelatinização (Tabela 8) das amostras de misturas binárias dos amidos de mandioca, batata doce e de batata, pode-se observar que as entalpias de gelatinização são diferentes para cada mistura, sendo que a mistura amido de batata mais amido de batata doce (2:1) foi a que apresentou um maior ΔH_{gel} (19,65 J/g), e a mistura que apresentou uma menor entalpia de gelatinização foi a de amido de mandioca mais amido de batata (1:1) com um ΔH_{gel} de 7,68J/g.

Tabela 8: Resultados do DSC de gelatinização: (d) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:2, (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2, (j) amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido batata mais amido de batata doce-2:1.

Amostras	DSC gelatinização			
	$T_o/^{\circ}C$	$T_p/^{\circ}C$	$T_c/^{\circ}C$	$\Delta H_{gel}/J.g^{-1}$
(d)	54,68±0,01 ^g	67,92±0,03 ^e	76,26±0,53 ^e	7,68±0,05 ^g
(e)	55,26±0,01 ^f	62,46±0,03 ^h	79,94±0,15 ^a	10,92±0,09 ^e
(f)	62,73±0,02 ^b	69,44±0,04 ^a	79,37±0,03 ^b	14,39±0,05 ^d
(g)	62,4±0,04 ^d	67,61±0,08 ^f	77,11±0,27 ^d	16,4±0,37 ^b
(h)	47,99±0,03 ⁱ	54,47±0,14 ⁱ	61,26±0,03 ^g	14,41±0,5 ^d
(i)	62,62±0,03 ^c	69,32±0,03 ^b	78,81±0,02 ^c	14,08±0,07 ^d
(j)	59,09±0,02 ^e	68,46±0,03 ^d	78,38±0,11 ^c	15,08±0,13 ^c
(k)	53,91±0,07 ^h	62,78±0,03 ^g	70,16±0,55 ^f	9,71±0,18 ^f
(l)	63,6±0,02 ^a	69,12±0,03 ^c	77,28±0,05 ^d	19,65±0,11 ^a

(*) T_o "onset" temperatura inicial, T_p temperatura de pico, T_c "conclusion" temperatura de conclusão, ΔH_{gel} entalpia de gelatinização, (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Duncan ($p>0,05$).

O tamanho dos grânulos também pode influenciar nas temperaturas de gelatinização, onde grânulos menores proporcionam maiores temperaturas de gelatinização (inicial, pico e final). As temperaturas de gelatinização e entalpias são alteradas pela forma e a composição do grânulo, distribuição de pequenos e grandes grânulos, e pelas fontes dos amidos que podem conter quantidades diferenciadas de amilose, amilopectina e fósforo (YONEMOTO, CALORI-DOMINGUES e FRANCO, 2008).

5.2.2.3 Amidos nativos modificados fisicamente

Na Figura 15, podem-se observar as curvas de DSC de gelatinização das amostras de amidos de mandioca, batata doce e de batata modificados fisicamente. É possível verificar o início e final dos eventos e também o deslocamento dos eventos endotérmicos para uma maior temperatura.

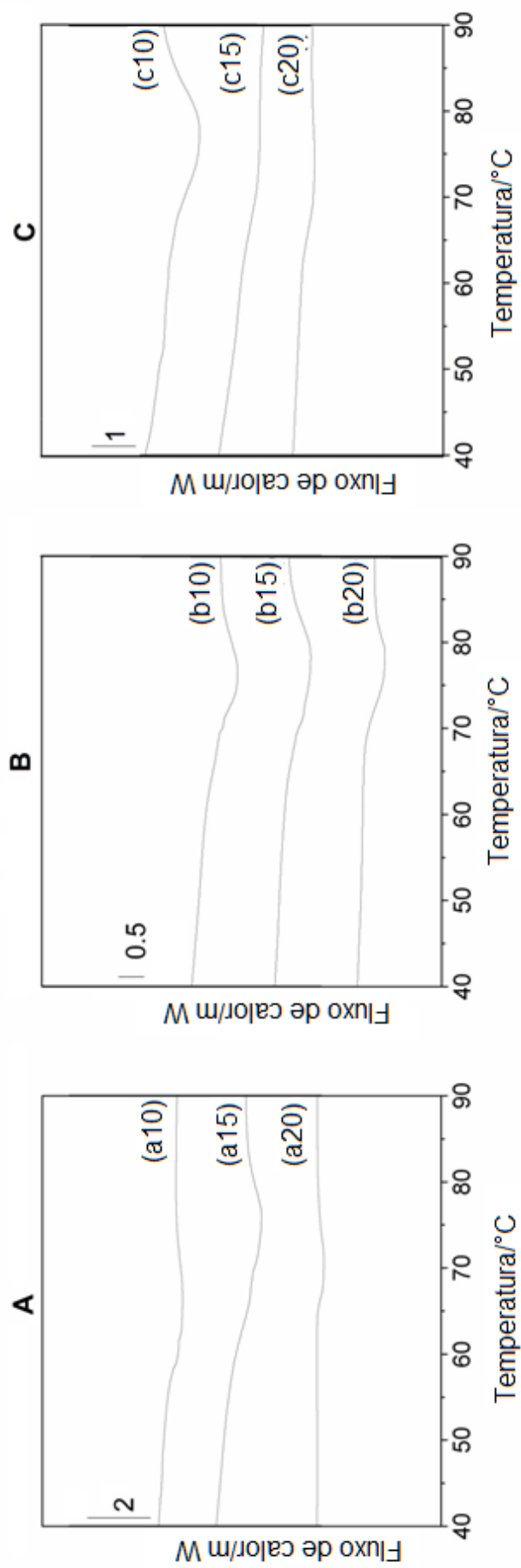


Figura 15: curvas DSC de gelatinização: A - (a10) amido de mandioca 10% de umidade, (a15) amido de mandioca 15% de umidade, (a20) amido de mandioca 20% de umidade, B - (b10) amido de batata doce 10% de umidade, (b15) amido de batata doce 15% de umidade, (b20) amido de batata doce 20% de umidade, C - (c10) amido de batata 10% de umidade, (c15) amido de batata 15% de umidade e (c20) amido de batata 20% de umidade.

A partir dos resultados de DSC de gelatinização (Tabela 9) das amostras dos amidos de mandioca, batata doce e de batata modificados fisicamente, pode-se observar que as entalpias de gelatinização são diferentes para cada amostra.

O amido de batata modificado fisicamente com umidade de 10% (c10) foi o que apresentou um maior ΔH_{gel} , provavelmente deve-se ao fato de ele ter apresentado uma maior entalpia quando nativo. O amido de batata mesmo sendo o amido que depois de modificado ainda permaneceu com uma alta entalpia, verifica-se que conforme se aumentou a umidade do amido o ΔH_{gel} baixou gradativamente.

Também na Tabela 9, nota-se que os valores das temperaturas de início e de término dos eventos, bem como as temperaturas de pico das amostras de amidos de mandioca, batata doce e de batata modificadas tenderam a ser deslocadas para valores maiores comparadas aos eventos dos amidos nativos. Fato que também ocorreu no estudo realizado por Andrade *et al* (2013), com mandioca orgânica modificada na autoclave.

Tabela 9: Resultados do DSC de gelatinização: (a10) amido de mandioca 10% de umidade, (a15) amido de mandioca 15% de umidade, (a20) amido de mandioca 20% de umidade, (b10) amido de batata doce 10% de umidade, (b15) amido de batata doce 15% de umidade, (b20) amido de batata doce 20% de umidade, (c10) amido de batata 10% de umidade, (c15) amido de batata 15% de umidade e (c20) amido de batata 20% de umidade.

Amostras	DSC gelatinização			
	$T_o^{\circ}C$	$T_p^{\circ}C$	$T_c^{\circ}C$	$\Delta H_{gel}/J.g^{-1}$
(a10)	61,86±0,03 ^h	68,36±0,04 ^g	73,59±0,07 ^h	7,44±0,05 ^b
(a15)	59,43±0,35 ⁱ	68,64±0,09 ^f	80,74±0,43 ^d	6,58±0,46 ^{bc}
(a20)	65,18±0,02 ^d	71,6±0,04 ^e	74,09±0,04 ^g	6,12±0,01 ^c
(b10)	67,54±0,13 ^b	75,04±0,03 ^c	77,64±0,03 ^e	6,81±0,08 ^{bc}
(b15)	65,61±0,06 ^c	73,52±0,06 ^d	82,3±0,01 ^c	6,07±0,08 ^{bc}
(b20)	69,25±0,06 ^a	77,35±0,04 ^b	82,97±0,68 ^b	5,03±0,07 ^d
(c10)	64,46±0,27 ^e	77,67±0,17 ^a	87,36±0,05 ^a	12,26±0,38 ^a

(c15)	63,2±0,05 ^f	64,71±0,08 ^h	69,39±0,07 ⁱ	5,9±0,05 ^a
(c20)	62,32±0,05 ^g	71,6±0,13 ^e	74,68±0,04 ^f	3,6±0,06 ^e

(*) T_o “onset” temperatura inicial, T_p temperatura de pico, T_c “conclusion” temperatura de conclusão, ΔH_{gel} entalpia de gelatinização, (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de *Duncan* (p>0,05).

Em estudo sobre HMT, Varatharajan *et al* (2010), também modificaram fisicamente amido de batata e obtiveram resultado para entalpia de gelatinização de 9,9 (J/g), em uma umidade de 25%. Já em estudos sobre a modificação com emprego de umidade e aplicação de altas temperaturas Shin *et al* (2005) observaram um valor de 8,3 (J/g) para entalpia de gelatinização de amido de batata doce modificada com 20% de umidade em uma temperatura de 100°C. Valores que não se assemelham com os apresentados neste estudo, talvez pelo fato das umidades e temperaturas utilizadas na modificação não serem as mesmas, bem como as condições das análises.

Klein *et al* (2013), em seu estudo com amidos de arroz, mandioca e pinhão modificados fisicamente em autoclave a 100°C por 2 horas, verificaram uma diminuição na entalpia dos amidos modificados, e que as temperaturas de início e fim do evento de gelatinização foram aumentadas. Isso pode ser atribuído a uma ruptura das duplas hélices ou à gelatinização parcial do teor de amilose e amilopectina durante o aquecimento. Estes resultados também podem ser devidos à formação de novos cristais de amido que devem apresentar diferentes estabilidades térmicas frente à modificação física, que conduz a uma elevada necessidade de energia para a dissociação dos novos cristais.

5.2.2.4 Misturas binárias dos amidos de mandioca, batata doce e batata modificados fisicamente

Na Figura 16, verifica-se que as curvas são semelhantes as das misturas binárias de amidos sem modificação.

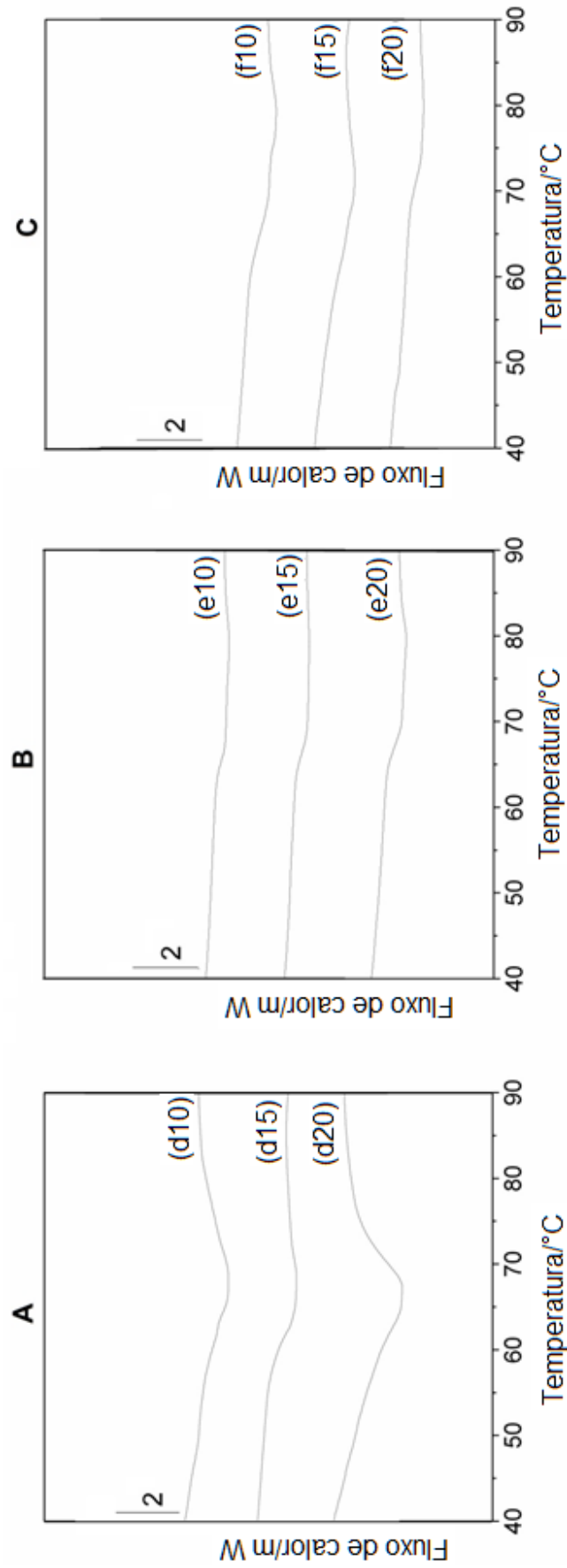


Figura 16: Curvas DSC de gelatinização: A - (d10) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 10% de umidade, (d15) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 15% de umidade, (d20) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 20% de umidade, B - (e10) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (e15) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade, (e20) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade, C - (f10) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (f15) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (f20) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade.

A partir dos resultados de DSC de gelatinização (Tabela 10) das amostras das misturas binárias de amidos de mandioca, batata doce e batata modificados fisicamente, pode-se observar que as entalpias de gelatinização são diferentes para cada amostra, a mistura amido de mandioca mais amido de batata-1:1 (d10), 10 % de umidade, modificado fisicamente foi o que apresentou um maior ΔH_{gel} : 11,01J/g.

Tabela 10: Resultados do DSC de gelatinização: (d10) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 10% de umidade, (d15) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 15% de umidade, (d20) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 20% de umidade, (e10) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (e15) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade, (e20) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade, (f10) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (f15) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (f20) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade.

Amostras	DSC gelatinização			
	$T_o^{\circ}C$	$T_p^{\circ}C$	$T_c^{\circ}C$	$\Delta H_{gel}/J.g^{-1}$
(d10)	56,02±0,25 ^g	67,78±0,08 ^f	79,76±0,14 ^d	11,01±0,31 ^a
(d15)	58,05±0,02 ^f	66,12±0,04 ^g	68,94±0,03 ^g	7,92±0,03 ^b
(d20)	60,99±0,06 ^e	65,04±0,04 ^h	67,14±0,06 ^h	4,29±0,09 ^d
(e10)	62,57±0,04 ^d	69,66±0,49 ^e	79,94±0,21 ^c	5,13±0,13 ^d
(e15)	63,49±0,07 ^c	70,4±0,08 ^d	78,07±0,05 ^e	4,58±0,08 ^e
(e20)	64,31±0,02 ^b	71,38±0,06 ^c	80,28±0,03 ^b	3,62±0,05 ^e
(f10)	60,85±0,1 ^e	76,95±0,04 ^b	80,2±0,06 ^b	6,58±0,04 ^e
(f15)	50,59±0,77 ^h	64,48±0,09 ⁱ	73,9±0,04 ^f	5,68±0,49 ^c
(f20)	67,61±0,05 ^a	77,83±0,08 ^a	80,88±0,09 ^a	3,4±0,09 ^e

(*) T_o "onset" temperatura inicial, T_p temperatura de pico, T_c "conclusion" temperatura de conclusão, ΔH_{gel} entalpia de gelatinização, (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de *Duncan* ($p>0,05$).

Com o aumento da umidade de cada amostra após modificação por HMT, constatou-se que a entalpia de gelatinização diminuiu gradativamente, quando comparados aos não modificados. Semelhante ao comportamento que as amostras de amidos de mandioca, batata doce e batata modificadas

fisicamente apresentaram, assim como as temperaturas em que ocorreram os eventos tenderam a ser deslocadas para temperaturas maiores.

5.2.3 Microscopia de força atômica – modo não contato

5.2.3.1 Amidos nativos

A Figura 17 demonstra a visível diferença entre o tamanho do grânulo de amido de batata, em relação aos grânulos de amidos de mandioca e batata doce. Também é possível observar a rugosidade na superfície do grânulo de amido de batata, que confirma os dados apresentados na Tabela 11.

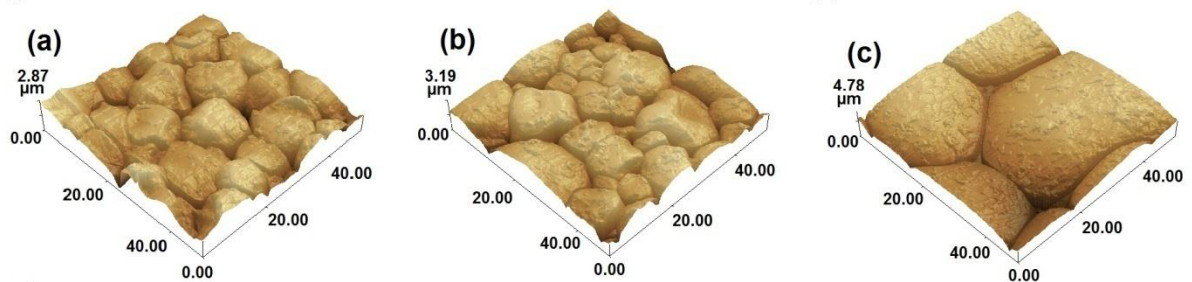


Figura 17: Imagens NC-AFM: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de batata doce nativo, (c) amido de batata nativo.

Pode-se observar a partir dos dados da Tabela 11, a diferença significativa de diâmetro médio e rugosidade que o grânulo de amido de batata tem sobre os amidos de mandioca e de batata doce. Tanto o diâmetro médio quanto a rugosidade dos amidos de mandioca e batata doce, são muito parecidos, enquanto que o amido de batata possui quase três vezes mais em ambos os valores.

Tabela 11: Resultados da NC-AFM: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de batata doce nativo, (c) amido de batata nativo.

Amostras	NC-AFM	
	$d_a/\mu\text{m}$	r_a/nm
(a)	12,41±1,27 ^b	301,22
(b)	11,82±3,76 ^c	382,96
(c)	28,13±3,7 ^a	1015,00

(*) d_a Diâmetro médio, r_a Rugosidade média, (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de *Duncan* ($p>0,05$).

Juszczack, Fortuna e Krok (2003), em um estudo sobre microscopia de força atômica nas superfícies dos grânulos de amido de mandioca e de batata, observaram que depressões e saliências foram observados em ambos os amidos. Para o amido de batata observaram estruturas maiores. Com relação à rugosidade, os grânulos de mandioca foram menos rugosos comparados aos da batata. Portanto, os dados obtidos neste trabalho estão de acordo com os resultados da literatura.

Alberton *et al* (2014), verificaram valores de diâmetro médio de 12,19 μm e rugosidade de 357,39 para o amido de mandioca nativo. Enquanto que Colman, Schnitzler e Demiate (2012), encontraram valores de diâmetro médio e rugosidade de 11,22 μm e 327,15 μm para o amido de mandioca. Valores muito próximos aos encontrados neste estudo.

5.2.3.2 Misturas binárias dos amidos nativos

A Figura 18 mostra que visualmente também percebe-se a diferença entre as misturas estudadas. E que a amostra d (mandioca mais batata 1:1), foi a que resultou em um maior diâmetro médio, e que isso deve-se ao fato de conter na mistura o amido de batata, com grânulos maiores.

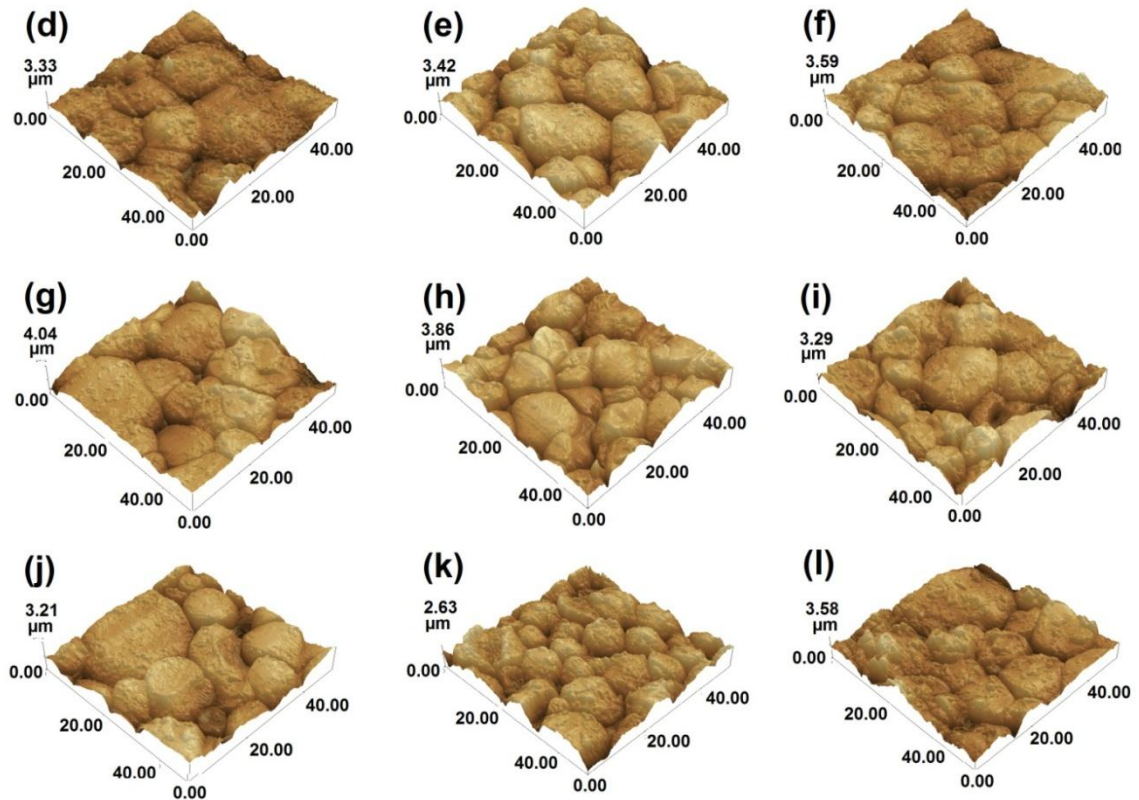


Figura 18: Imagens NC-AFM: (d) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:2, (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2, (j) amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido batata mais amido de batata doce-2:1.

Com os dados expostos na Tabela 12, é possível verificar que os diâmetros médios de todas as misturas diferem entre si, e que as misturas que contêm amido de batata foram as que apresentaram maior diâmetro médio. Este fato pode ser explicado devido ao amido de batata ter um diâmetro significativamente maior que os amidos de mandioca e de batata doce.

Tabela 12: Resultados de NC-AFM: (d) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:2, (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2, (j) amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido batata mais amido de batata doce-2:1.

Amostras	NC-AFM	
	$d_a/\mu\text{m}$	r_a/nm
(d)	$16,49 \pm 4,79^a$	301,19
(e)	$7,47 \pm 2,53^c$	418,135
(f)	$10,09 \pm 5,25^{bc}$	392,049

(g)	13,75±4,77 ^{ab}	435,922
(h)	8,55±2,63 ^c	462,976
(i)	9,41±3,22 ^{bc}	385,147
(j)	12,82±3,84 ^{bc}	381,133
(k)	8,81±1,69 ^c	318,93
(l)	11,44±4,14 ^{abc}	351,166

(*) d_a Diâmetro médio, r_a Rugosidade média, (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de *Duncan* ($p > 0,05$).

Quanto à rugosidade das misturas de amidos estudados, observou-se que os valores obtidos variaram de acordo com cada mistura. Sendo que a mistura (h) amido de mandioca mais amido de batata doce (1:2), foi a que apresentou maior rugosidade.

5.2.3.3 Amidos nativos modificados fisicamente

Na Figura 19, é possível verificar as diferenças de diâmetro médio que cada amido modificado apresentou e também as diferenças na rugosidade. O amido de batata modificado foi o que apresentou maiores diferenças quando relacionado com o nativo. Tanto o diâmetro médio quanto a rugosidade diminuíram substancialmente.

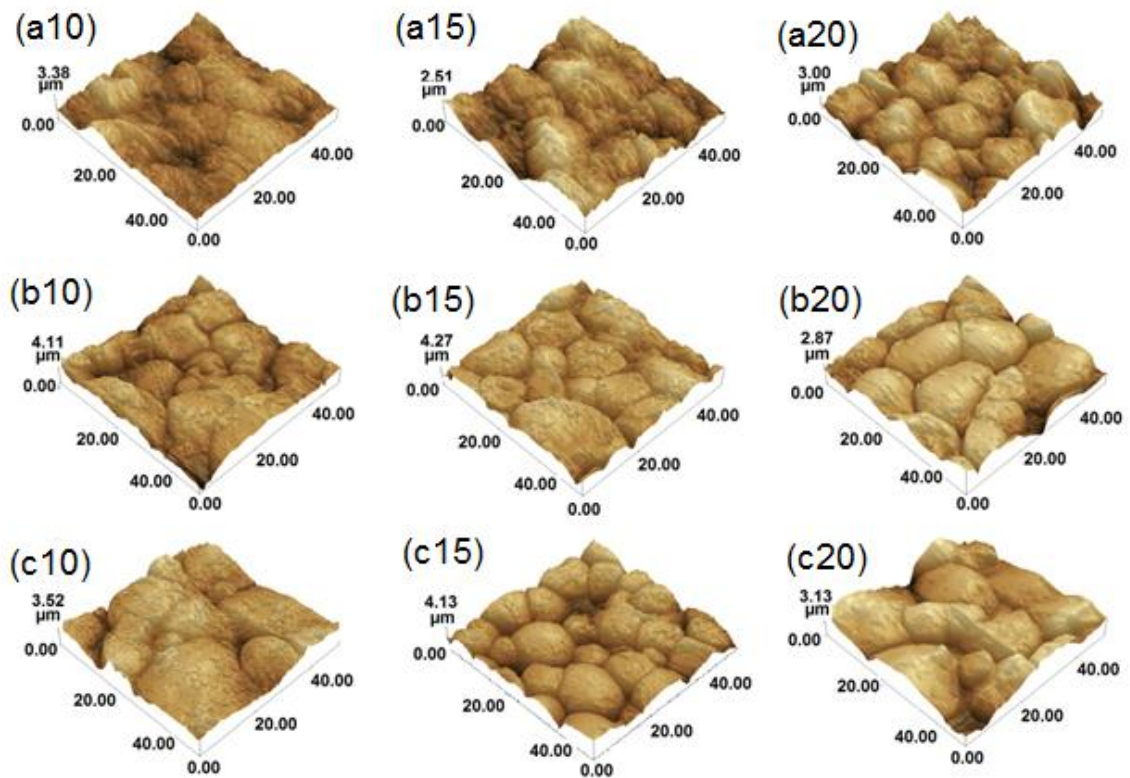


Figura 19: Imagens NC-AFM: (a10) amido de mandioca 10% de umidade, (a15) amido de mandioca 15% de umidade, (a20) amido de mandioca 20% de umidade, (b10) amido de batata doce 10% de umidade, (b15) amido de batata doce 15% de umidade, (b20) amido de batata doce 20% de umidade, (c10) amido de batata 10% de umidade, (c15) amido de batata 15% de umidade e (c20) amido de batata 20% de umidade.

Os amidos de mandioca, batata doce e batata modificados fisicamente sofreram algumas alterações microscópicas após a modificação. Os valores de diâmetro médio diferiram entre os amidos, o que pode ser observado na Tabela 13.

Tabela 13: Resultados NC-AFM: (a10) amido de mandioca 10% de umidade, (a15) amido de mandioca 15% de umidade, (a20) amido de mandioca 20% de umidade, (b10) amido de batata doce 10% de umidade, (b15) amido de batata doce 15% de umidade, (b20) amido de batata doce 20% de umidade, (c10) amido de batata 10% de umidade, (c15) amido de batata 15% de umidade e (c20) amido de batata 20% de umidade.

Amostras	NC-AFM	
	$d_a/\mu\text{m}$	r_a/nm
(a10)	$12,06 \pm 1,87^{ab}$	396,361
(a15)	$8,01 \pm 1,69^{cd}$	375,183
(a20)	$7,85 \pm 1,87^{cd}$	339,851
(b10)	$6,9 \pm 1,92^d$	491,307
(b15)	$11,31 \pm 2^{bc}$	429,501

(b20)	15,38±5,6 ^a	391,947
(c10)	11,47±2,8 ^{bc}	393,79
(c15)	10,02±0,81 ^{bcd}	452,759
(c20)	12,63±2,63 ^{ab}	475,831

(*) d_a Diâmetro médio, r_a Rugosidade média, (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de *Duncan* ($p > 0,05$).

Com relação a cada amido separadamente, o amido de mandioca modificado (a10, a15, a20), teve uma redução de valor de diâmetro e também uma diminuição da rugosidade de acordo com o aumento do teor de umidade. Já o amido de batata doce (b10, b15, b20), também teve uma diminuição da rugosidade, porém o diâmetro médio sofreu um aumento nos valores. O amido de batata (c10, c15, c20), apresentou um leve aumento no diâmetro, e a rugosidade também aumentou.

Ao se comparar as diferenças dos amidos antes e depois de modificados verificou-se que o amido de mandioca modificado teve uma diminuição de diâmetro médio se comparado com o nativo. Com relação à rugosidade nas três umidades teve um leve aumento. O amido de batata doce modificado também teve seus diâmetros médios diminuídos com exceção do amido modificado com 20 % de umidade que teve o diâmetro médio levemente aumentado em relação ao amido nativo e as rugosidades também aumentaram. O amido de batata teve seus diâmetros médios e rugosidade diminuídos em relação ao nativo.

5.2.3.4 Misturas binárias dos amidos de mandioca, batata doce e batata modificados fisicamente

Na Figura 20, observa-se que o diâmetro médio das amostras foi diminuindo com o aumento da umidade, assim como a rugosidade também diminuiu.

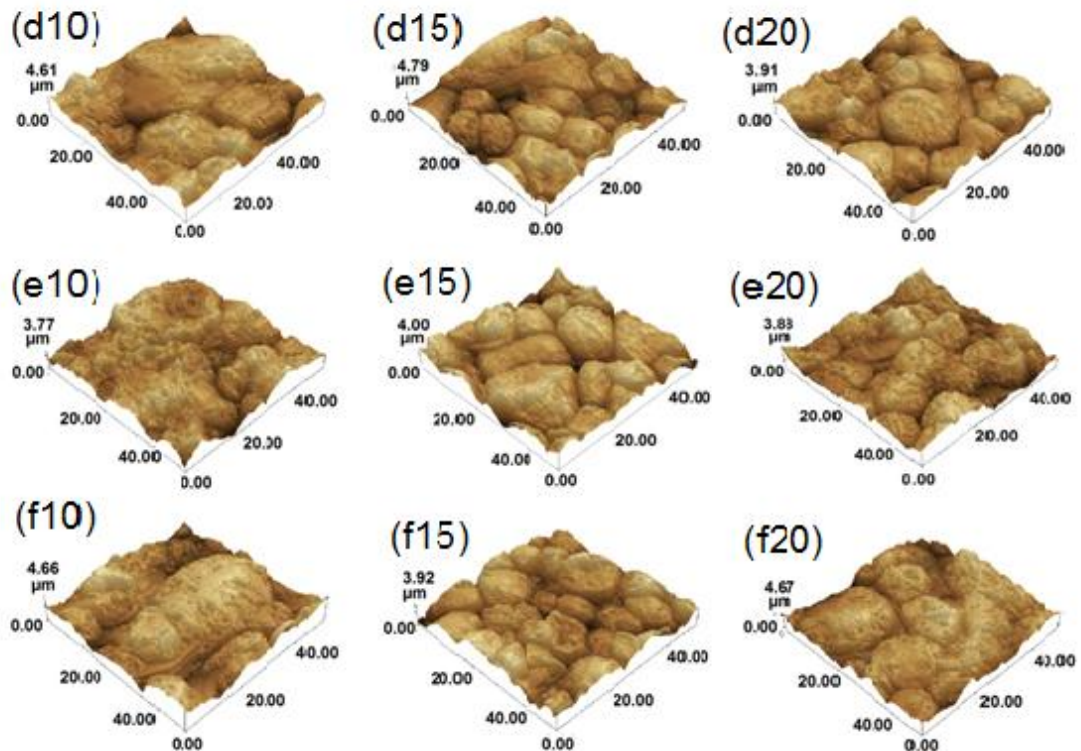


Figura 20: Imagens NC-AFM: (d10) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 10% de umidade, (d15) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 15% de umidade, (d20) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 20% de umidade, (e10) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (e15) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade, (e20) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade, (f10) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (f15) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (f20) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade.

Na Tabela 14 encontram-se os dados de diâmetro médio e rugosidade para as misturas binárias de amidos. Pode-se verificar que tanto os valores de diâmetro médio, quanto os de rugosidade diminuíram conforme se aumentou a umidade na modificação física.

Tabela 14: Resultados NC-AFM: (d10) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 10% de umidade, (d15) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 15% de umidade, (d20) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 20% de umidade, (e10) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (e15) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade, (e20) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade, (f10) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (f15) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (f20) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade.

Amostras	NC-AFM	
	$d_a/\mu\text{m}$	r_a/nm
(d10)	16,82±1,1 ^b	610,248
(d15)	13,38±0,9 ^b	443,951

(d20)	12,01±1,03 ^{bc}	498,314
(e10)	26,86±3,27 ^a	447,955
(e15)	10,19±1,52 ^c	559,701
(e20)	11,02±0,38 ^{bc}	509,738
(f10)	27,02±2,07 ^a	738,422
(f15)	11,36±1,02 ^{bc}	559,174
(f20)	14,62±3,22 ^b	617,475

(*) d_a Diâmetro médio, r_a Rugosidade média, (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de *Duncan* (p>0,05).

A partir dos dados apresentados, verificou-se que os valores de diâmetro médio e de rugosidade de todas as amostras aumentaram após o tratamento na autoclave com relação aos nativos.

5.2.4 Difratomia de raios X

Os dados das Tabelas 15, 16, 17 e 18 demonstram os resultados da análise de difração de raios X das amostras de amidos nativos de mandioca, batata doce e batata. Observam-se os valores médios da cristalinidade relativa das amostras, valores que foram obtidos através do cálculo a partir:

$$X_c = \frac{A_p}{(A_p + A_b)} \cdot 100 \quad (1)$$

5.2.4.1 Amidos de mandioca, batata doce e batata nativos

Através da Figura 21 verifica-se que não houve deslocamento acentuado dos picos para os três amidos nativos.

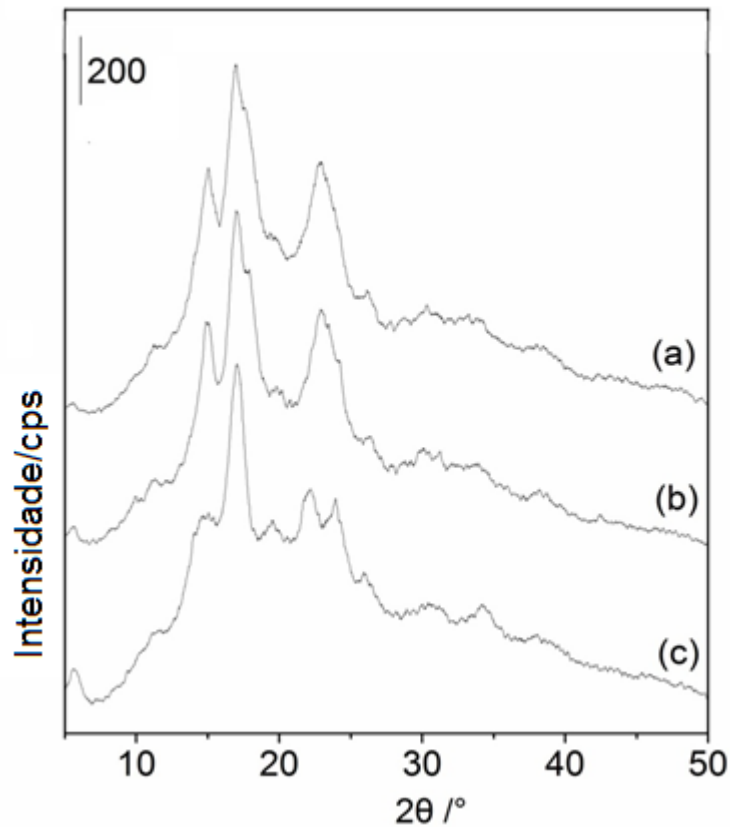


Figura 21: Difratograma de DRX: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de batata doce nativo, (c) amido de batata nativo.

A partir dos dados apresentados na Tabela 15, observa-se que os valores de cristalinidade relativa são semelhantes para os amidos de mandioca e de batata doce, e inferior para o amido de batata.

De modo geral, pelo fato de aos amidos possuírem estrutura semi-cristalina, os difratogramas apresentam perfil semelhante, sendo que a região que apresenta maior cristalinidade é a que possui maior concentração de amilopectina (LACERDA *et al*, 2006).

Tabela 15: Resultados XRD: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de batata doce nativo, (c) amido de batata nativo.

Amostras	DRX
	Grau de cristalinidade relativa
(a)	21,28±0,34 ^b
(b)	23,41±0,21 ^a
(c)	16±0,28 ^c

(*) Grau de cristalinidade calculado e porcentagem, Picos determinados 2θ.(**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de *Duncan* ($p>0,05$).

Em estudo com amido de mandioca tratada e não tratada quimicamente, Beninca *et al* (2013), encontraram um valor de cristalinidade relativa para o amido de mandioca não tratada de 22,65 %, valor bem próximo ao encontrado neste trabalho. Alberton *et al* (2014) verificaram um valor de cristalinidade relativa também para mandioca de 24,09 %.

Estudos de cristalinidades relativas de amidos sugerem que os grânulos possuem características do tipo A, quando os picos principais se apresentam em 15, 17, 18 e 23° em 2 θ ; tipo B em 5,6; 15, 17, 18 e 23° e tipo C, uma mistura dos tipos A e B, com picos em 5,5; 15, 17, 22 e 23° em 2 θ . (LACERDA *et al*, 2008). Raízes e tuberosas em sua maioria possuem padrão de difração de raios X do tipo B (HOOVER, 2001).

5.2.4.2 Misturas binárias dos amidos nativos

A Figura 22 mostra os difratogramas das misturas de amidos, na qual observa-se que os picos diferem muito pouco entre si, assim como os valores apresentados na tabela.

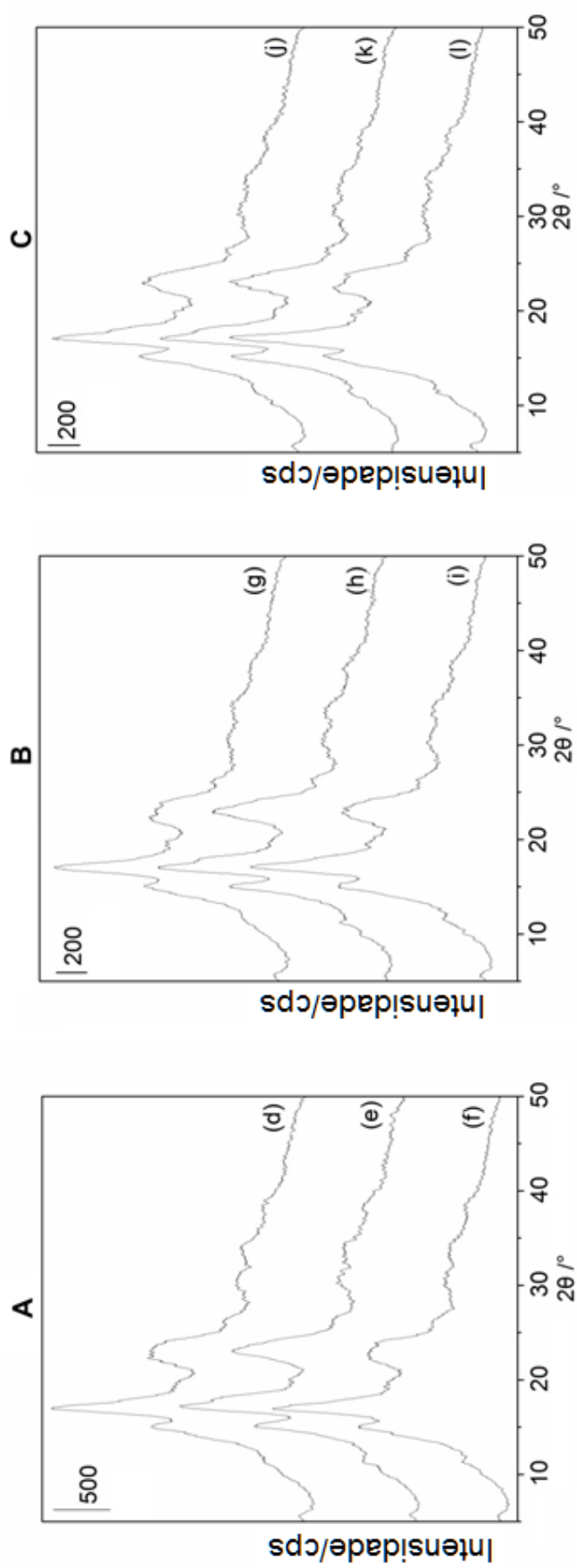


Figura 22: Difractogramas de DRX: A - (d) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, B - (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:2, (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2, C - (j) amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido batata mais amido de batata doce-2:1.

A partir da Tabela 16, observa-se que os valores de cristalinidade relativa das misturas de amidos de mandioca, batata doce e batata, diferem entre eles e dos valores de cristalinidade dos amidos nativos.

Tabela 16: Resultados DRX: (d) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:2, (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2, (j) amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido batata mais amido de batata doce-2:1.

Amostras	DRX
	Grau de cristalinidade relativa
(d)	17,32±0,18 ^d
(e)	19,88±0,25 ^a
(f)	17,10±0,14 ^d
(g)	18,9±0,18 ^b
(h)	20,15±0,1 ^a
(i)	18,64±0,32 ^b
(j)	18,47±0,07 ^b
(k)	19,91±0,52 ^a
(l)	17,82±0,48 ^c

(*) Grau de cristalinidade calculado e porcentagem, Picos determinados 2 θ .(**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Duncan (p>0,05).

Pode-se também verificar que as misturas binárias que continham amido de batata foram as que apresentaram menor cristalinidade se comparadas às misturas que não continham. Isto deve-se ao fato de que o amido de batata nativo foi o que apresentou uma menor cristalinidade, influenciando assim nas misturas em que ele está presente.

5.2.4.3 Amidos nativos modificados fisicamente

Com relação aos picos, que podem ser observados na Figura 23, é possível perceber que os picos não tiveram deslocamento de uma unidade para outra de cada amido.

Segundo Shin *et al* (2005), o tratamento com calor e umidade no amido faz com que seu padrão cristalográfico seja alterado, levando a uma conversão da fração de amilose amorfa para forma cristalina. Sendo que em seu estudo sobre amido de batata doce modificado com alteração de umidade (20 %) e emprego de altas temperaturas (100 °C), encontraram um valor de cristalinidade após a modificação de 25 %, valor que difere do encontrado neste trabalho. Porém assim como no trabalho de Shin *et al* (2005) o valor da cristalinidade para batata em uma umidade e temperatura próximas ao deste estudo também diminuiu.

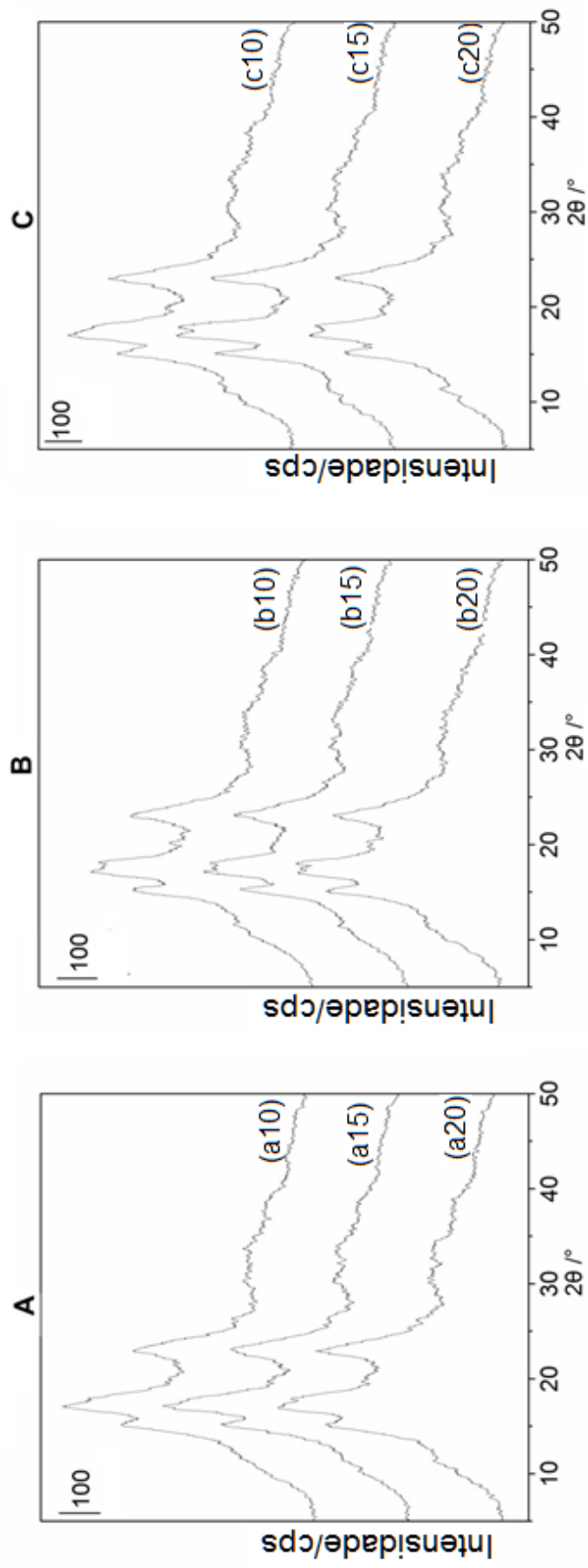


Figura 23: Difractogramas de DRX: A - (a10) amido de mandioca 10% de umidade, (a15) amido de mandioca 15% de umidade, (a20) amido de mandioca 20% de umidade, B - (b10) amido de batata doce 10% de umidade, (b15) amido de batata doce 15% de umidade, (b20) amido de batata doce 20% de umidade, C - (c10) amido de batata 10% de umidade, (c15) amido de batata 15% de umidade e (c20) amido de batata 20% de umidade.

As cristalinidades relativas dos amidos de mandioca, batata doce e batata modificados fisicamente, encontram-se na Tabela 17. Pode-se observar que após serem modificados com a utilização de umidade e alta temperatura os amidos de mandioca e de batata doce tiveram seus valores de cristalinidade diminuídos, se comparados aos resultados dos amidos nativos. Apenas o amido de batata teve seus valores em 10 e 15 % levemente aumentados.

É possível também perceber que as cristalinidades relativas diminuíram conforme se aumentou a umidade para a modificação, o que pode ser observado também no estudo de Andrade *et al* (2013), onde as cristalinidades relativas do amido de mandioca orgânica tratado com calor e umidade de 10, 20 e 30 % também diminuíram com o aumento da umidade.

Tabela 17: Resultados XRD: (a10) amido de mandioca 10% de umidade, (a15) amido de mandioca 15% de umidade, (a20) amido de mandioca 20% de umidade, (b10) amido de batata doce 10% de umidade, (b15) amido de batata doce 15% de umidade, (b20) amido de batata doce 20% de umidade, (c10) amido de batata 10% de umidade, (c15) amido de batata 15% de umidade e (c20) amido de batata 20% de umidade.

Amostras	DRX
	Grau de cristalinidade relativa
(a10)	16,54±0,2 ^{cd}
(a15)	17,23±0,31 ^b
(a20)	17,12±0,1 ^b
(b10)	16,32±0,4 ^d
(b15)	15,72±0,28 ^e
(b20)	14,6±0,49 ^f
(c10)	18,45±0,29 ^a
(c15)	18,33±0,54 ^a
(c20)	16,9±0,16 ^{bc}

(*) Grau de cristalinidade calculado e porcentagem, Picos determinados 2 θ . (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de *Duncan* ($p > 0,05$).

Em estudo com amido de batata tratada com calor e umidade de 20 %, Lee *et al* (2012), encontraram um valor de cristalinidade de 28 %, entretanto a amostra permaneceu sob efeito da modificação física por 5 horas.

5.2.4.4 Misturas binárias dos amidos de mandioca, batata doce e batata modificados fisicamente

A partir da Figura 24, é possível também observar que não houve uma diferença de deslocamento dos picos.

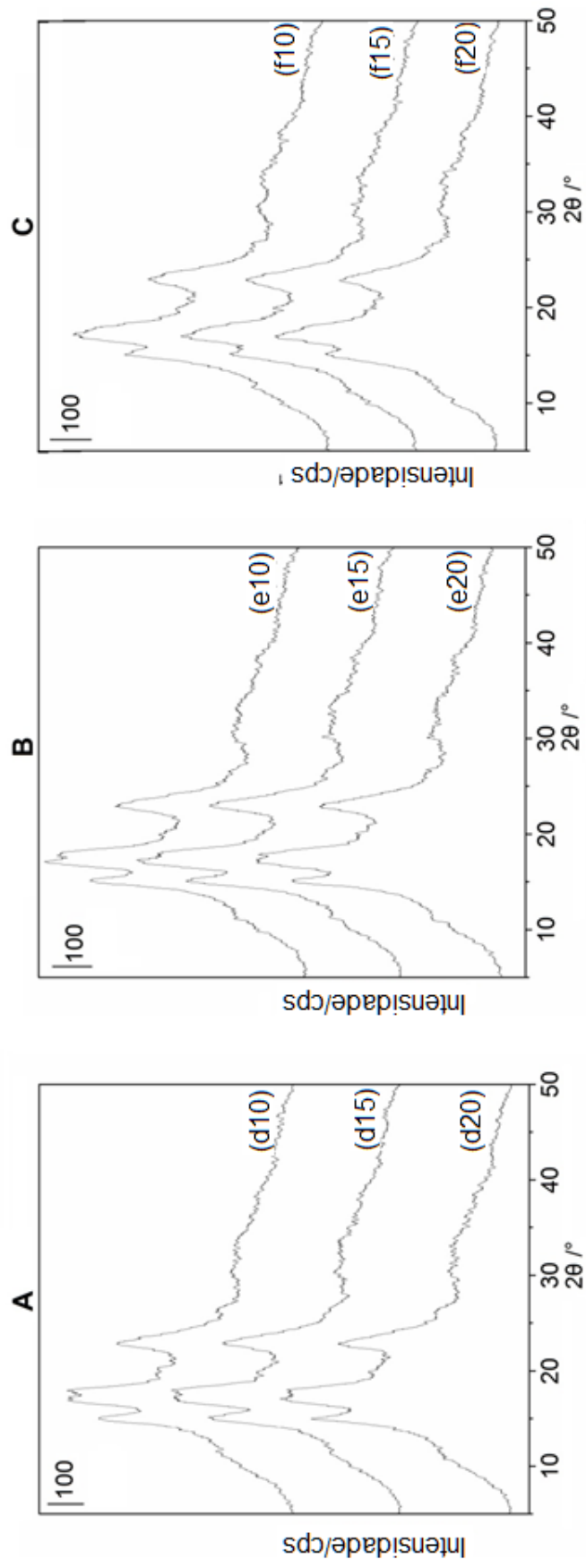


Figura 24: Difratoformas de DRX: A - (d10) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 10% de umidade, (d15) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 15% de umidade, (d20) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 20% de umidade, B - (e10) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (e15) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade, (e20) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade, C - (f10) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (f15) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (f20) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade.

Os dados apresentados na Tabela 18 demonstram que as misturas dos amidos após a modificação física tiveram os valores de cristalinidade relativa diminuídos. Portanto, comprova-se o fato de que a modificação física com a utilização de umidade e temperatura altera a cristalinidade dos amidos.

Tabela 18: Resultados XRD: (d10) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 10% de umidade, (d15) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 15% de umidade, (d20) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 20% de umidade, (e10) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (e15) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade, (e20) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade, (f10) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (f15) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (f20) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade.

Amostras	DRX
	Grau de cristalinidade relativa
(d10)	17,12±0,3 ^a
(d15)	17,03±0,18 ^a
(d20)	14,79±0,38 ^c
(e10)	17,14±0,24 ^a
(e15)	16,89±0,28 ^a
(e20)	15,39±0,41 ^c
(f10)	15,06±0,16 ^c
(f15)	14,95±0,14 ^b
(f20)	14,82±0,7 ^c

(*) Grau de cristalinidade calculado e porcentagem, Picos determinados 2 θ . (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de *Duncan* ($p > 0,05$).

O aumento da umidade também influenciou nas cristalinidades das misturas de amidos, uma vez que estas diminuíram conforme aumentou-se a umidade.

5.2.5 Propriedades de pasta – RVA

5.2.5.1 Amidos de mandioca, batata doce e batata nativos

Na Figura 25, verificam-se as curvas de viscosidade dos amidos nativos estudados. É possível observar as diferenças dos picos de viscosidade que foram expostos na Tabela 19.

Liu *et al* (2007) em estudo sobre amido de batata, Observaram uma média de pico de viscosidade de 5869 cP, valor muito próximo ao deste trabalho. Torruco-Uco e Betancur-Ancona (2007), em estudos sobre amido encontraram um valor de pico de viscosidade de 4690 cP para mandioca valor que também se aproxima com o valor do presente trabalho.

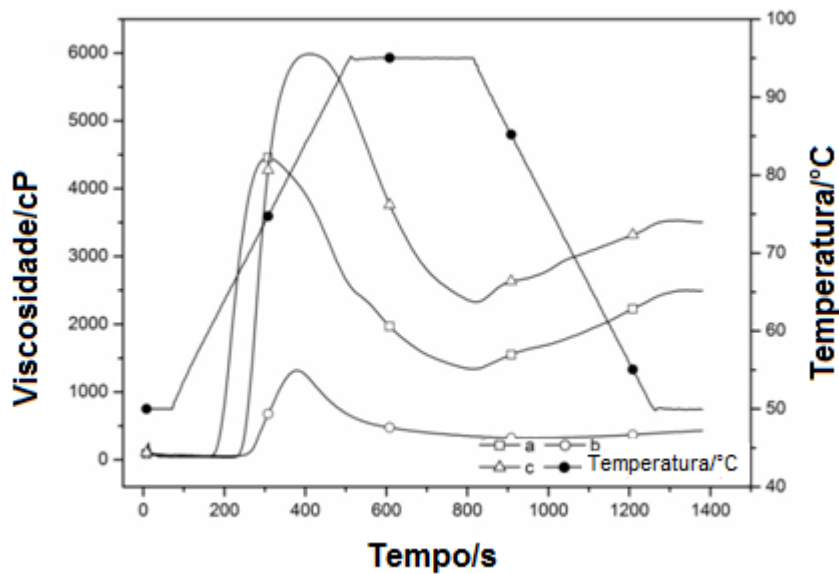


Figura 25: Viscoamilogramas: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de batata doce nativo, (c) amido de batata nativo.

Na Tabela 19, estão representados os principais valores dos viscoamilogramas dos amidos de mandioca, batata doce batata nativos. Observa-se que o amido de batata foi o que apresentou um maior pico de viscosidade, 5997 cP e o amido de batata doce o que apresentou menor pico de viscosidade 1318,5 cP, já o amido de mandioca apresentou um pico de 4479 cP. A viscosidade final teve o mesmo comportamento para os três amidos, abaixo dos valores de pico.

Tabela 19: Resultados Viscosidade: (a) amido de mandioca nativo, (b) amido de batata doce nativo, (c) amido de batata nativo.

Amostras	Temperatura de pasta/°C	Pico de viscosidade/cP	Tempo de pico/sec	Setback/cP	Quebra/cP	Viscosidade final/cP
(a)	62,08±0,32 ^c	4479±1,41 ^b	305±0,99 ^c	1167,5±2,12 ^b	3152,5±2,12 ^b	2488,5±9,99 ^b
(b)	70,01±0,28 ^a	1318,5±0,71 ^c	378±2,55 ^b	110,5±2,12 ^c	1001±1,41 ^c	428±1,41 ^c
(c)	68,53±0,32 ^b	5997±2,83 ^a	398±2,97 ^a	1193,0±7,78 ^a	3689±2,83 ^a	3501,5±7,78 ^a

(^c) cP “centipoises”. (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de *Duncan* ($p>0,05$).

De acordo com Mishra e Raí (2006), o pico de gelatinização da batata foi de 4927 e da mandioca 1769 cP, em condições semelhantes ao deste estudo. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de o amido de batata inchar rapidamente acima da temperatura de gelatinização, portanto o pico de viscosidade ser mais elevado.

Já Zhu *et al* (2011) estudaram as propriedades de pasta de algumas variedades de amido de batata doce comerciais e obtiveram uma média de viscosidade de pico de 387 cP . Já Zhaidul *et al* (2007), analisaram amidos de mandioca, batata doce e batata, em condições semelhantes ao deste estudo, porém utilizando amidos comerciais, e determinaram valores de pico de viscosidade de 1618 cP, 1593 cP e 6526 cP, respectivamente para os amidos, valores próximos ao deste estudo para batata doce e batata, e inferior para mandioca.

5.2.5.2 Misturas binárias dos amidos nativos

As Figuras 26, 27 e 28 mostram as curvas de viscosidades das misturas de amidos. Verifica-se os picos de viscosidade e as viscosidades finais de cada mistura. Na Figura 25 é notável a superioridade do pico de viscosidade da amostra d (amido de mandioca+batata 1:1) com relação às outras misturas e principalmente à amostra e (mandioca+batata doce 1:1).

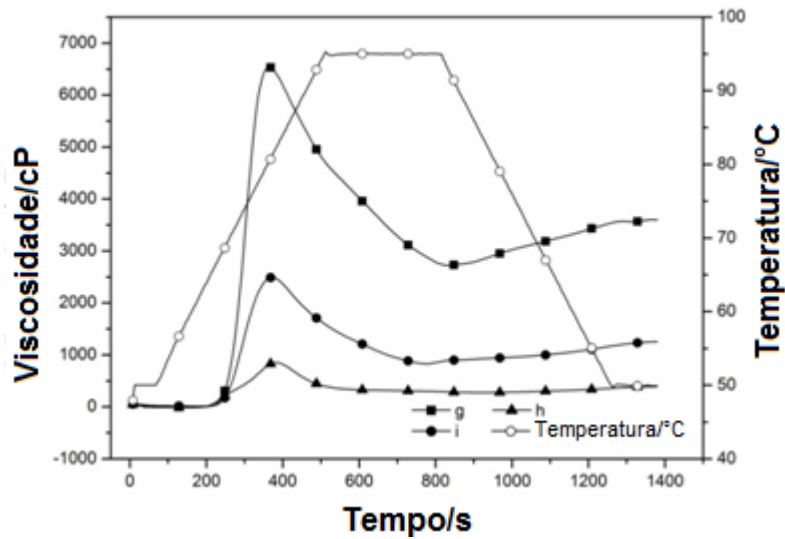


Figura 26: Viscoamilogramas: (d) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1 e (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1.

Na Figura 27, verifica-se o mesmo comportamento semelhante para as amostras da Figura 26, onde a mistura g (amido de mandioca+batata 1:2), foi a que apresentou o maior pico de viscosidade assim como a maior viscosidade final. A mistura h (amido de mandioca+batata doce 1:2) foi a que apresentou o menor pico de viscosidade e viscosidade final.

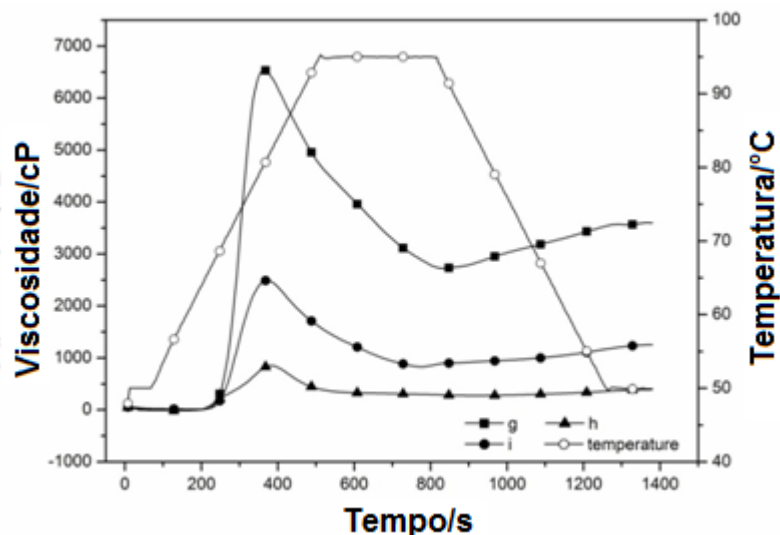


Figura 27: Viscoamilogramas: (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:2 e (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2

Na Figura 28 observa-se que a amostra k (amido de mandioca+batata doce 2:1), apresentou um leve aumento na viscosidade de pico, pois se trata

de uma mistura com maior quantidade de amido de mandioca, que quando nativo apresentou maior viscosidade em relação ao amido de batata doce. E novamente, as amostras que continham amido de batata na mistura foram as que apresentaram maior pico de viscosidade e viscosidade final.

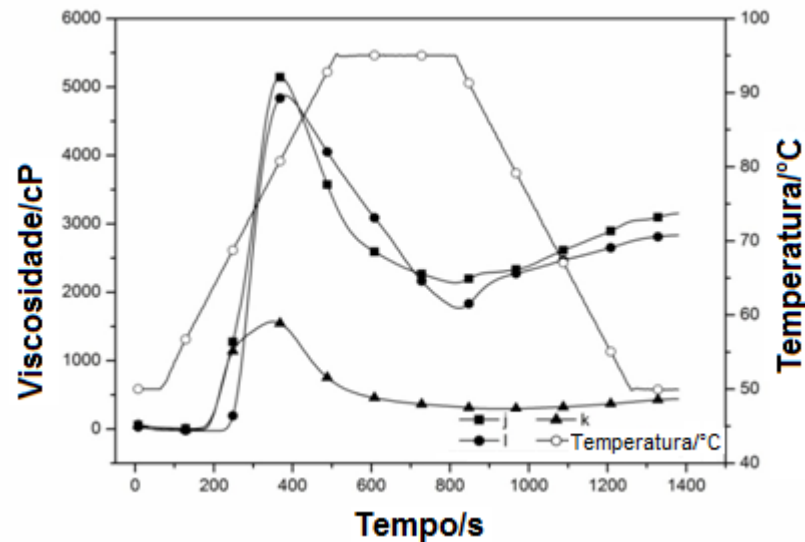


Figura 28: Viscoamilogramas: (j) amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido batata mais amido de batata doce-2:1.

Na Tabela 20, estão expostos os valores dos principais pontos dos viscoamilogramas das misturas binárias dos amidos, verifica-se que as misturas que apresentaram as maiores viscosidades de pico foram as que continham amido de batata. Enquanto, as que apresentaram as menores viscosidades de pico foram as que continham amido de batata doce. Isso pode ser explicado pelo fato de o amido de batata nativo ter apresentado a maior viscosidade de pico, enquanto o de batata doce apresentou a menor. Portanto, a mistura que apresentou um maior pico de viscosidade foi a amostra g (amido de mandioca+batata 1:2) e a mistura com menores valores foi a h (amido de mandioca+batata doce 1:2).

Assim como os dados de pico de viscosidade, os valores de viscosidade final tiveram o mesmo comportamento, apresentando valores maiores para as misturas com amido de batata e valores menores para as misturas com amido de batata doce.

Tabela 20: Resultados Viscosidade: (d) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, (e) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, (f) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, (g) amido de mandioca mais amido de batata-1:2, (h) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:2 e (i) amido de batata mais amido de batata doce-1:2, (j) amido de mandioca mais amido de batata-2:1, (k) amido de mandioca mais amido de batata doce-2:1 e (l) amido batata mais amido de batata doce-2:1.

Amostras	Temperatura de pasta/°C	Pico de viscosidade/cP	Tempo de pico/sec	Setback/cP	Quebra/cP	Viscosidade final/cP
(d)	64,47±0,25 ^b	6336,5±2,12 ^b	374,1±2,97 ^b	579±5,66 ^e	3665,5±9,19 ^b	3242±9,89 ^b
(e)	63,95±0,03 ^b	1230,5±2,12 ^h	362,1±2,97 ^{de}	135,5±0,71 ^h	935,5±2,12 ^g	430,5±0,71 ^h
(f)	68,72±0,03 ^a	3537,5±0,71 ^e	369,9±2,97 ^{bc}	639,5±2,12 ^d	2112,5±3,53 ^d	1968±3,53 ^e
(g)	67,95±1,06 ^a	6630,5±0,71 ^a	359±1,41 ^e	892±1,41 ^c	3924,5±0,71 ^a	3596±0,71 ^a
(h)	67,32±2,44 ^a	868±1,41 ⁱ	381,5±3,53 ^a	118±1,41 ⁱ	593,5±0,71 ^h	393,5±0,71 ⁱ
(i)	69,9±1,31 ^a	2610,5±0,71 ^f	368,5±0,71 ^{bcd}	476±1,41 ^f	1826,5±0,71 ^e	1263±1,41 ^f
(j)	63,9±1,13 ^b	5268±1,41 ^c	365±5,66 ^{cde}	1086,5±0,71 ^b	3158±2,12 ^c	3193,5±2,12 ^c
(k)	68,77±1,02 ^a	1580±1,41 ^g	349,5±2,12 ^f	146,5±0,71 ^g	1288±1,41 ^f	440±1,41 ^g
(l)	69,5±1,06 ^a	4943,5±0,71 ^e	371±1,41 ^{bc}	1115,5±0,71 ^a	3223±2,83 ^c	2836±1,41 ^d

(^c) cP “centipoises”, (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de *Duncan* ($p>0,05$).

No estudo de viscosidade de misturas de amidos de batata e milho, em diferentes condições e equipamento, Zhang *et al* (2011), observaram que os valores de viscosidade de pico diminuíram nas misturas, sendo que a mistura de amido de batata mais amido de milho (70:30) foi a mistura que apresentou maior pico de viscosidade, quando comparadas aos amidos individualmente.

5.2.5.3 Amidos nativos modificados fisicamente

É possível observar as curvas de viscosidade dos amidos de mandioca (10, 15 e 20 %) na Figura 29. Notam-se as diferenças nos picos de viscosidade, que foram mais baixos, e viscosidade final comparadas com os nativos.

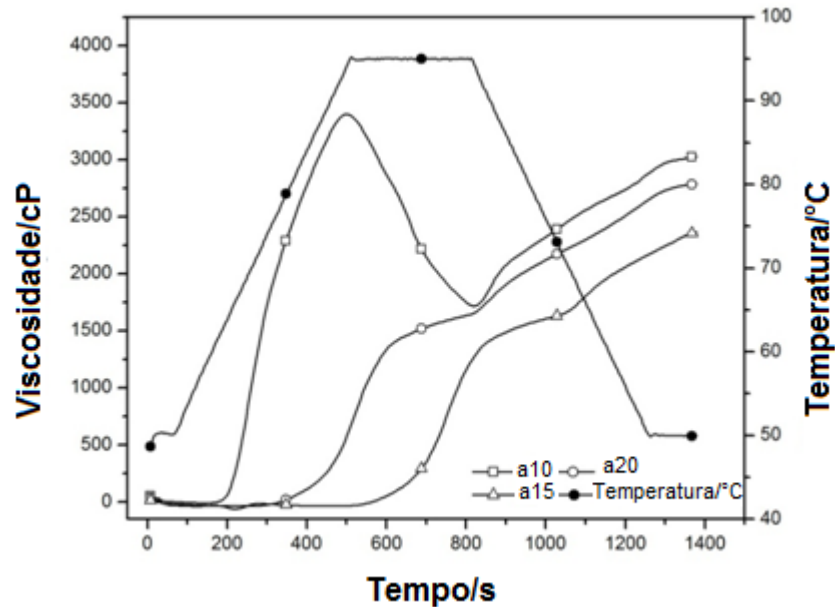


Figura 29: Viscoamilogramas: (a10) amido de mandioca 10% de umidade, (a15) amido de mandioca 15% de umidade e (a20) amido de mandioca 20% de umidade.

Na Figura 30, mostram-se as curvas do amido de batata doce, modificado fisicamente a 10, 15 e 20 %. As viscosidades finais foram mais altas que os picos de viscosidade. Os picos de viscosidade e viscosidade finais foram mais altos que os valores para o amido nativo.

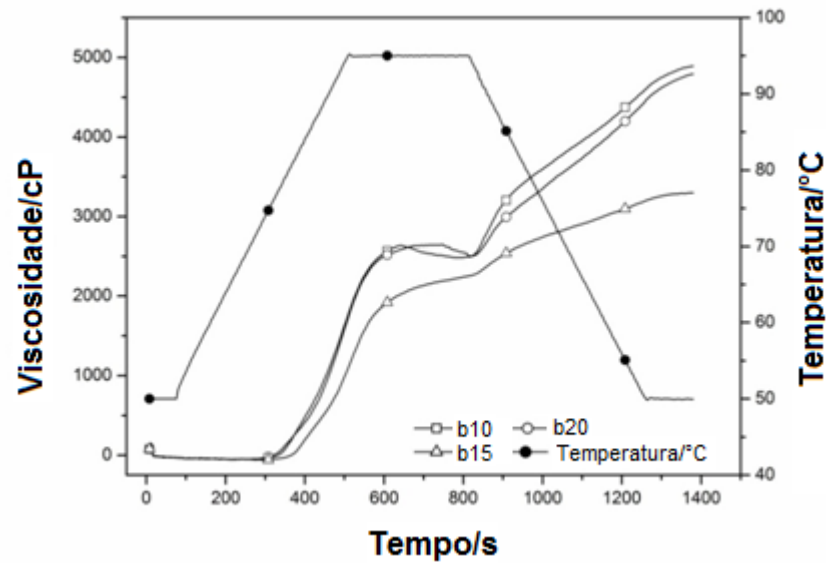


Figura 30: Viscoamilogramas: (b10) amido de batata doce 10% de umidade, (b15) amido de batata doce 15% de umidade e (b20) amido de batata doce 20% de umidade.

As curvas de viscosidade do amido de batata modificado nas umidades de 10, 15 e 20 % estão representadas na Figura 31. Os valores de pico de viscosidade e viscosidade final diminuíram em relação ao nativo. E as viscosidades finais foram também mais altas que os picos de viscosidade.

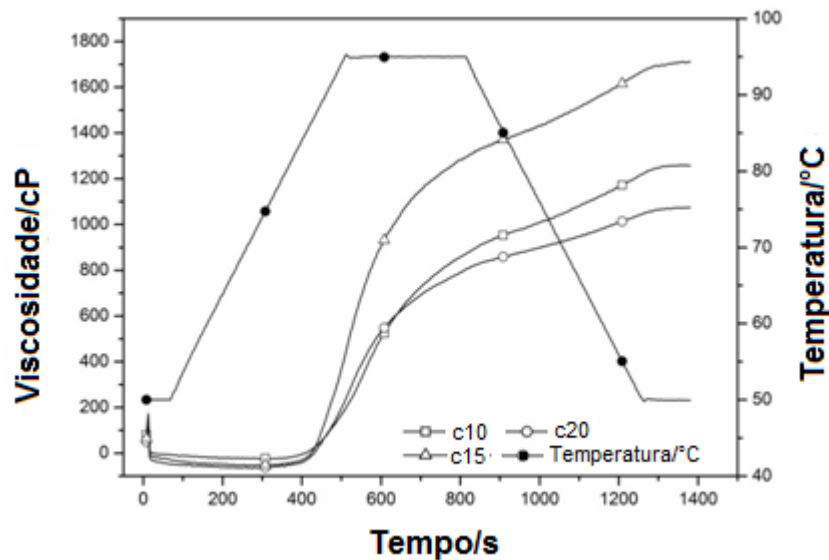


Figura 31: Viscoamilogramas: (c10) amido de batata 10% de umidade, (c15) amido de batata 15% de umidade e (c20) amido de batata 20% de umidade.

Considerando os valores expostos na Tabela 21, que representam os dados dos viscoamilogramas dos amidos de mandioca, batata doce e de batata

modificados fisicamente, observa-se valores muito diferentes dos amidos nativos. Com relação à viscosidade de pico, os amidos de mandioca, batata doce e de batata modificados apresentaram as viscosidades diminuídas quando comparados aos nativos. As viscosidades finais aumentaram para os amidos de mandioca e de batata doce e diminuíram para o de batata.

Nota-se também que os picos de tempo e temperaturas de pasta aumentaram para os amidos modificados podendo significar que os amidos precisaram de uma maior temperatura e um maior tempo para gelatinizar que os amidos nativos.

Tabela 21: Resultados viscosidade: (a10) amido de mandioca 10% de umidade, (a15) amido de mandioca 15% de umidade e (a20) amido de mandioca 20% de umidade, (b10) amido de batata doce 10% de umidade, (b15) amido de batata doce 15% de umidade e (b20) amido de batata doce 20% de umidade, (c10) amido de batata 10% de umidade, (c15) amido de batata 15% de umidade e (c20) amido de batata 20% de umidade.

Amostras	Temperatura de pasta/°C	Pico de viscosidade/cP	Tempo de pico/seg	Setback/cP	Quebra/cP	Viscosidade final/cP
(a10)	65,07±1,8 ^e	3424±1,41 ^a	499,5±0,71 ^d	1349,5±2,12 ^c	1737±1,41 ^a	3039,5±0,71 ^d
(a15)	90,42±2,86 ^{ab}	1618±2,83 ^e	781±1,41 ^a	1150±7,07 ^d	-3,95±0,07 ^c	2785±6,36 ^e
(a20)	95,15±0,49 ^a	1577,5±0,71 ^f	715,5±0,71 ^b	735,5±2,12 ^f	-3,5±0,7 ^c	2364±1,41 ^f
(b10)	80,42±3,5 ^d	2636,5±0,71 ^c	640,75±0,35 ^c	2403±5,66 ^a	-2,5±0,71 ^c	4892±1,41 ^a
(b15)	80,2±4,31 ^d	2645±3,53 ^b	747,95±0,35 ^a	2885,5±0,71 ^b	144±1,41 ^b	4788±1,41 ^b
(b20)	84,37±2,82 ^{cd}	2221,5±1,5 ^d	781±1 ^a	1070,5±1,5 ^e	-4,5±0,5 ^c	3296±0,5 ^c
(c10)	94,94±0,01 ^a	838,5±0,71 ^h	780,5±0,71 ^a	414,4±2,12 ^h	-3,5±0,71 ^c	1257±1,41 ^h
(c15)	94,57±0,67 ^a	775±2,83 ⁱ	783±1,41 ^a	297,5±0,71 ⁱ	-3,5±0,71 ^c	1074,5±0,71 ⁱ
(c20)	88,05±1,2 ^c	1256,5±0,71 ^g	780,5±0,71 ^a	447±1,41 ^g	-3,5±0,71 ^c	1711,5±0,71 ^g

(^c) cP “centipoises”, (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de *Duncan* ($p>0,05$).

As diferenças de umidade de cada amido também influenciaram nos valores de viscosidade de pico e final. Com o aumento da umidade do amido os valores tenderam a diminuir. No estudo de Andrade *et al* (2013), onde modificaram fisicamente amido de mandioca orgânica, observaram que conforme aumentou-se a umidade, na modificação do amido, os valores de viscosidade de pico diminuíram. Assim como as viscosidades finais dos amidos modificados com 20 e 30 % de umidade foram maiores do que o amido modificado com 10 % de umidade. Comportamento semelhante ao deste estudo.

No estudo de Klein *et al* (2013), analisaram o amido de mandioca tratada com calor e umidade de 22 % que o pico de viscosidade diminuiu em relação ao amido nativo, assim como a viscosidade final aumentou. Comportamento semelhante ao observado neste trabalho.

5.2.5.4 Misturas binárias dos amidos de mandioca, batata doce e batata modificados fisicamente

Na Figura 32, observam-se as curvas de viscosidade das amostras de misturas de amido de mandioca mais amido de batata 1:1 (d10, d15, d20). As viscosidades finais são claramente mais altas que os picos de viscosidade.

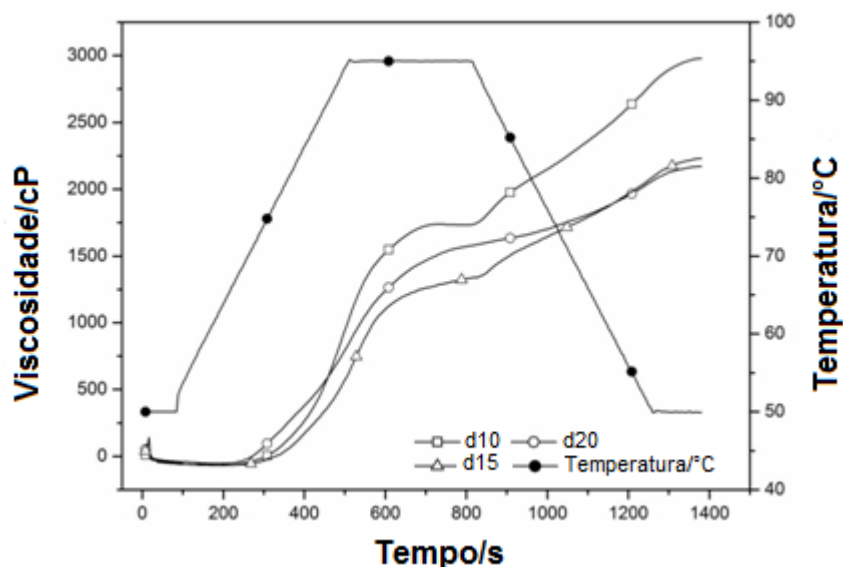


Figura 32: Viscoamilogramas: (d10) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 10% de umidade, (d15) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 15% de umidade e (d20) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 20% de umidade.

Na Figura 33 mostram-se os resultados de viscosidade das misturas de amido de mandioca mais amido de batata doce 1:1 (e10, e15, e20). As curvas possuem as mesmas características das curvas das misturas anteriores, com viscosidade final mais alta que o pico de viscosidade.

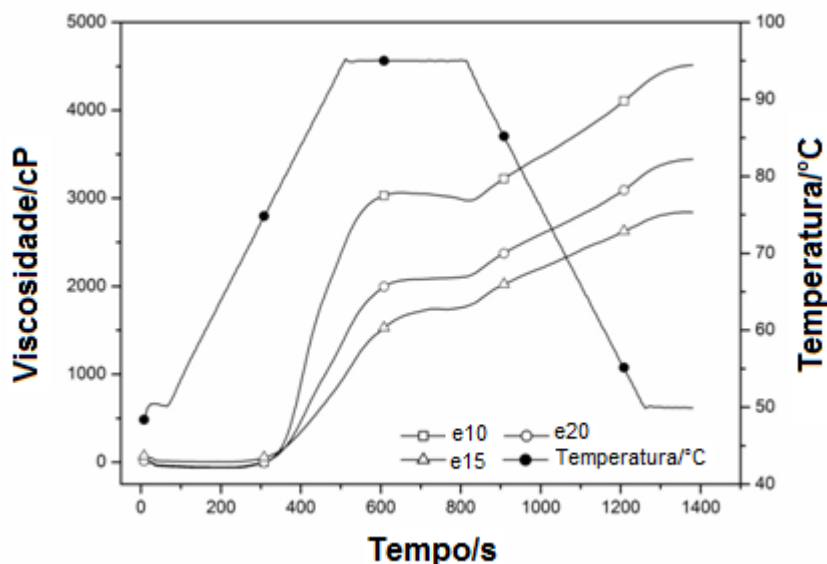


Figura 33: Viscoamilogramas: (e10) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (e15) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (e20) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade.

Na Figura 34 estão as curvas de viscosidade das misturas de amido de batata mais amido de batata doce 1:1 (f10, f15, f20). A amostra f15 (amido de batata mais amido de batata doce 1:1 – 15 % de umidade), apresentou uma curva mais característica para amidos, com pico de viscosidade maior que a viscosidade final. As amostras f10 (amido de batata mais amido de batata doce 1:1 – 10 % de umidade) e f20 (amido de batata mais amido de batata doce 1:1 – 20 % de umidade) apresentaram as curvas características dos amidos modificados fisicamente neste estudo.

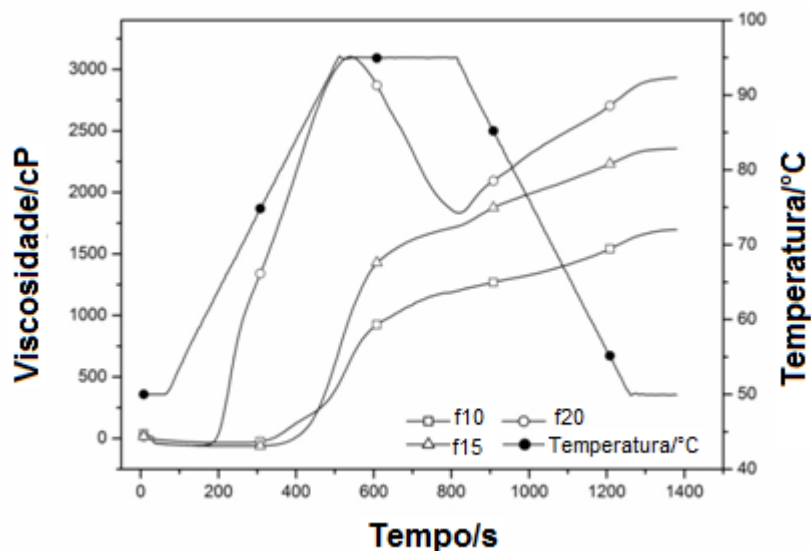


Figura 34: Viscoamilogramas: (f10) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (f15) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (f20) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade.

Os dados apresentados na Tabela 22 são dos valores dos viscoamilogramas das misturas binárias de amidos de mandioca, batata doce e de batata modificados fisicamente. Assim como os amidos nativos modificados na autoclave, as misturas apresentaram valores muito diferentes das amostras de misturas não modificadas.

Tabela 22: Resultados viscosidade: (d10) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 10% de umidade, (d15) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 15% de umidade e (d20) amido de mandioca mais amido de batata-1:1, 20% de umidade, (e10) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (e15) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (e20) amido de mandioca mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade, (f10) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 10% de umidade, (f15) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 15% de umidade e (f20) amido de batata mais amido de batata doce-1:1, 20% de umidade.

Amostras	Temperatura de pasta/°C	Pico de viscosidade/cP	Tempo de pico/sec	Setback/cP	Quebra/cP	Viscosidade final/cP
(d10)	82,85±0,02 ^d	174,55±0,71 ^e	727,35±0,63 ^e	1257,5±2,12 ^e	17,5±0,71 ^c	2986±1,41 ^c
(d15)	74,74±0,01 ^g	1559±1,41 ^g	780,5±0,71 ^b	611,15±0,71 ^b	-2,5±0,71 ^f	2171,5±0,71 ^h
(d20)	87,65±0,07 ^b	1322±1,41 ^h	781,5±0,71 ^{ab}	906±1,41 ^{ab}	-1,5±0,71 ^f	2231,5±2,12 ^g
(e10)	71,38±0,03 ^h	3069±1,41 ^b	643,65±0,21 ^f	1554±1,41 ^f	111,5±0,71 ^b	4514±1,41 ^a

(e15)	77,98±0,03 ^e	2097±1,41 ^c	752,05±0,35 ^c	1347±1,41 ^c	-1,5±0,71 ^f	3442±1,41 ^b
(e20)	75,98±0,05 ^f	1761±0,71 ^d	739,75±0,07 ^d	1094,5±0,71 ^d	12,5±0,71 ^d	2842±1,41 ^e
(f10)	91,86±0,02 ^a	1184,5±0,71 ⁱ	780,5±0,71 ^b	516±1,41 ^b	2,5±0,71 ^e	1697±0,71 ⁱ
(f15)	63,87±0,03 ⁱ	3117±1,41 ^a	539,8±0,28 ^g	1126±1,41 ^g	1311±1,41 ^a	2935,5±0,71 ^d
(f20)	86,84±0,06 ^c	1695,5±0,71 ^f	782,5±0,71 ^a	65,85±0,71 ^{ab}	-1,5±0,71 ^f	2355±141 ^f

(^{*)} cP “centipoises”, (^{**}) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de *Duncan* ($p > 0,05$).

Assim como os amidos nativos modificados na autoclave, as misturas apresentaram valores muito diferentes das amostras de misturas não modificadas.

6 CONCLUSÕES

Com os resultados da composição centesimal dos amidos nativos e das misturas binárias destes amidos, foi possível verificar que os valores foram condizentes com os encontrados na literatura.

As curvas de Termogravimetria para todas as amostras foram semelhantes, com três perdas de massa (primeira, segunda e terceira perdas referentes à desidratação, decomposição e oxidação da matéria orgânica). As curvas de Termogravimetria Derivada, sobrepostas às curvas TG, mostraram com mais clareza estas três perdas. Os amidos de mandioca, batata doce e batata nativos, bem como as misturas binárias destes amidos apresentaram comportamento semelhante com relação às perdas de massa e as temperaturas em que estas perdas ocorreram. Já os amidos, tanto a mandioca, batata doce e a batata, quanto as misturas modificadas fisicamente, tiveram os valores de perda de massa das fases de desidratação e oxidação diminuídas e da fase de decomposição aumentados.

Nas curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial, os resultados de temperaturas iniciais, de pico, de conclusão e entalpia de gelatinização dos amidos foram diferentes. Para os amidos nativos bem como as entalpias, o amido de batata foi o que apresentou a maior entalpia. As misturas binárias dos amidos também apresentaram valores diferentes de entalpia de gelatinização, e a mistura de amido de batata mais batata doce (2:1) foi a que apresentou maior entalpia. Para os amidos de mandioca, batata doce e a batata modificados fisicamente percebeu-se que os valores das entalpias foram diferentes para cada amostra, e as temperaturas de início, pico e de conclusão foram deslocadas para valores maiores quando comparados aos nativos. Verificou-se também que conforme se aumentou a umidade dos amidos na modificação a entalpia de gelatinização tendeu a diminuir.

Nas imagens da Microscopia de Força Atômica, pode-se verificar o diâmetro médio e a rugosidade dos grânulos dos amidos. Para os amidos nativos, concluiu-se que o amido de batata apresentou o grânulo com maior diâmetro médio e também a maior rugosidade. As misturas dos amidos apresentaram diferentes diâmetros e rugosidades dos grânulos entre eles. Já para os amidos de mandioca, batata doce e a batata modificados fisicamente,

os três tipos de amidos estudados mostraram uma diminuição dos diâmetros e aumento da rugosidade após a modificação. E as misturas de amidos modificadas apresentaram diminuição de diâmetro e de rugosidade após a modificação.

Os difratogramas obtidos com as análises de Difração de Raios X, para os amidos nativos de mandioca, batata doce e batata mostraram que não ocorreu deslocamento acentuado dos picos, sendo que os valores de cristalinidade foram semelhantes para os amidos de mandioca e de batata doce e inferior para o amido de batata. As cristalinidades das misturas de amidos foram diferentes entre elas, e também diferiram dos amidos nativos. Os amidos de mandioca e de batata doce modificados apresentaram as cristalinidades diminuídas e para o amido de batata modificado teve a cristalinidade levemente aumentada. As cristalinidades das misturas de amidos modificadas tiveram os valores diminuídos após a modificação. Observou-se que os amidos que passaram por modificação na autoclave tiveram as cristalinidades diminuídas conforme aumentou-se a umidade para modificação, sendo que para todos os amidos estudados não houve deslocamento acentuado dos picos nos difratogramas.

Nos viscoamilogramas dos amidos nativos, pode-se verificar que o pico de viscosidade mais acentuado foi para o amido de batata, e o menor para o amido de batata doce. E nas misturas de amidos, observou-se que os picos de viscosidade foram maiores para as misturas que continham batata e menores para as misturas que continham batata doce. Já para os amidos de mandioca, batata doce e batata modificados, os resultados se mostraram diferentes dos amidos nativos, sendo que os picos de viscosidade baixaram para os três amidos, também se verificou que as viscosidades de pico e final tenderam a diminuir conforme aumentou-se a umidade de modificação dos amidos. As misturas modificadas tiveram o mesmo comportamento que os amidos de mandioca, batata doce e batata modificados.

Portanto entende-se que a mistura de amidos influenciou no comportamento térmico, estrutural e reológico dos amidos estudados. Assim como a modificação física utilizando calor e umidade também influenciou o comportamento dos amidos sozinhos ou em misturas, observou-se também que conforme se aumentou a umidade para modificação os resultados foram

significativamente alterados, principalmente as temperaturas em que ocorrem a gelatinização dos amidos e o empastamento, bem como alteração da viscosidade final dos mesmos, resultados estes que podem ser úteis e levados em consideração quando se tratar de utilização industrial destes amidos modificados.

REFERÊNCIAS

ABEGUNDE, O. K.; MU, T.; CHEN, J.; DENG, F. Physicochemical characterization of sweet potato starches popularly used in Chinese starch industry. **Food Hydrocolloids**, v. 33, p. 169-177, 2013.

ALBERTON, C.; COLMAN, T. A. D.; SOUZA, J. A. de; OLIVEIRA, C. de O.; ANDRADE, M. M. P.; SCHNITZLER, E. Thermal analysis, rheology, X-Ray diffractometry and atomic force microscopy in the evaluation of binary mixtures of “starch-hidrocolloids”. **Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences**, v. 3, p. 305-309, 2014.

ALMEIDA, R. R.; LACERDA, L. G.; MURAKAMI, F. S.; BANNACH, G.; DEMIATE, I. M.; SOCCOL C. R.; CARVALHO-FILHO, M. A. S.; SCHNITZLER, E. Thermal analysis as a screening technique for the characterization of babassu flour and its solid fractions after acid and enzymatic hydrolysis. **Thermochimica Acta**, v.519 p. 50-54, 2011.

ANDRADE, M. M. P.; OLIVEIRA, C. S. de.; COLMAN, T. A. D.; COSTA, F. J. O. da.; SCHNITZLER, E. Effects of heat-moisture treatment on organic cassava starch: a thermal, rheological and structural study. **Journal of Thermal analysis and Calorimetry**, DOI 10.1007/s10973-013-3159-3, 2013.

ANTONIO, G. C.; TAKEITI, C. Y.; OLIVEIRA, R. A. de; PARK, K. J. Sweet Potato: production, morphological and physicochemical characteristics, and technological process. **Fruit, vegetable and cereal science and biotechnology, Global Science Books 5**, especial issue, v. 2, p.1-18, 2011.

Association of Official Analytical Chemists. Official methods of analysis of AOAC international. 17a ed . Gaithersburg: AOAC International; 2000.

BENINCA^a, C.; COLMAN, T. A. D.; LACERDA, L. G.;FILHO, M. A. S. C.; DEMIATE, I. M.; BANNACH G.; SCHNITZLER E. Thermal, reological and structural behavior of cassava starch granules, natural and modified with

sodium hypochlorite solutions, **Journal of Thermal analysis and Calorimetry**, v. 111, p 2217-2222, 2013.

BENINCA^b C., COLMAN T. A. D., LACERDA L. G.,FILHO M. A. S. C., BANNACH G., SCHNITZLER E. The thermal, rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures, **Thermochimica Acta**,v. 552, p. 65-69, 2013.

CEREDA, M. P.; CHUZEL, G. C.; VILPOUX, O.; NUNES, O. L. G. Da S. Modificação de fécula por fermentação. In: LIMA, U. De A. **Biotechnologia Industrial**. v.3, cap.20. 2001. P. 413-417.

CHANG, Y.; LIN, J. Effects of molecular size and structure of amylopectin on the retrogradation thermal properties of waxy rice and waxy cornstarches. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 645-653, 2007.

COLMAN, T. A. D.; DEMIATE, I. M.; SCHITZLER, E. The effect of microwave radiation on some thermal rheological and structural properties of cassava starch. **Journal of Thermal analysis and Calorimetry** ,doi:10.1007/s10973-012-2866-5, 2012.

CORNELL,H. The functionality of wheat starch. In: Eliasson, A-C. **Starch in food: Structure, function and application**. Boca Raton: CRC Press, 2000. cap.7.

CORONATO, R.; BIASUTTI, E. A. R.; CARVALHO, C. W. P.; GROSSMAN, M. V E. Gellan gum/cassava starch mixtures in water systems and in milk systems. **Starch/Stärke**, v. 64, p. 359-366, 2012.

COSTA, F. J. O. G.; LEIVAS, C. L.; WASZCZYNSKYJ, N.; GODOI, R. C. B.; HELM C. V.; COLMAN, T. A. D.; SCHNITZLER, E. Characterisation of native starches of seeds of *Araucaria angustifolia* from four germplasm collections. **Thermochimica Acta**, v. 565, p. 172-77, 2013.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. da. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, p. 945-954, 2009.

DENG, F-M.; MU, T-H.; ZHANG, M.; ABEGUNDE, O. K. Composition, structure, and physicochemical properties of sweet potato starches isolated by sour liquid processing and centrifugation. **Starch/Stärke**, v. 65, p. 162-171, 2013.

DONOVAN, J. W.; LORENZ, K.; KULP, K. Differential scanning of heat-moisture treated wheat and potato starches. **Cereal Chemistry**, v. 6, p. 381-387, 1983.

ELGADIR, M.; AKANDA, J. H.; FERDOSH, S.; MEHRNOUSH, A.; KARIM, A. A.; NODA, T.; SARKER, Z. I. Mixed biopolymer systems based on starch. **Molecules**, v. 17, p. 584-597, 2012.

EGUCHI, S.; KITAMOTO, N.; NISHINARI, K.; YOSHIMURA, M. Effects of esterified tapioca starch on the physical and thermal properties of Japanese white salted noodles prepared partly by residual heat. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 198-208, 2014.

ELFSTRAND, L.; FRIGARD, T.; ANDERSSON, R.; ELIASSON, A-C.; JONSSON, M.; RESLOW, M.; WAHLGREN, M. Recrystallisation behavior of native and processed waxy maize starch in relation to the molecular characteristics. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 389-400, 2004.

ELLIS, R. P.; COCHRANE, M. P.; DALE, M. F. B.; DUPUS, C. M.; LYNN, A.; MORRISON, I. M.; PRENTICE, R. D.; SWANSTON, S.; TILLE, S. A. Starch Production and Industrial Use. **Journal Science and Food Agriculture**, v.77, p. 289-311, 1998.

FUNAMI, T.; KATAOKA, Y.; OMOTO, T.; GOTO, Y.; ASAI, I.; NISHINARI, K. Effects of non-ionic polysaccharides on the gelatinization and retrogradation behavior of wheat starch. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 1-13, 2005.

HAGENIMANA, A.; PU, P.; DING, X. Study on thermal and rheological properties of native rice starches and their corresponding mixtures. **Food Research International**, v. 38, p. 257-266, 2005.

IONASHIRO, M. “Giolito” **Fundamentos de Termogravimetria e Análise térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**, Giz, São Paulo, 80p, 2005.

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

ITURRIAGA, L. B.; MISHIMA, B. L. de.; ANÑÓN, M. C. A study of the retrogradation process in five argentine rice starches. **Food Science and Technology**, v. 43, p. 670-674, 2010.

JØRGENSEN, M.; BAUW, G.; WELINDER, K. G. Molecular Properties and Activities of Tuber Proteins from Starch Potato Cv. Kuras. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 9389-9397, 2006.

JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; KROK, F. Non-contact Atomic Force Microscopy of Starch Granules Surface. Part I. Potato and Tapioca Starches. **Starch/Stärke**, v. 55, p. 1-7, 2003.

KAWAI, K.; TAKATO, S.; TOMOKO, S.; KAZUHITO, K. Complex formation, thermal properties, and in-vitro digestibility of gelatinized potato starch-fatty acid mixtures. **Food Hydrocolloids**, v. 27, p. 228-234, 2012.

KLEIN, B.; PINTO, V. Z.; VANIER, N. L.; ZAVARESE, E. R. de; COLUSSI, R.; EVANGELHO, J. A. do; GUTKOSKI, L. C.; DIAS, A. R. G. Effect of single and dual heat-moisture-treatments on rice, cassava, and pinhao starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, p. 1578-1584, 2013.

KHANNA, S.; TESTER, R. F. Influence of purified konjac glucomannan on the gelatinisation and retrogradation properties of maize and potato starches. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 567-576, 2006.

KOBMANN, J.; MÜLLER-RÖBER, B.; RIESMEIER, J.; FROMMER, W.B.; SONNEWALD, U.; WILLMITZER, L. Transgenic plants as a tool to analyze carbohydrate metabolism. In: PONTIS, H.G.; SALERMO, G.L.; ECHEVERRIA, E.J., eds. Sucrose metabolism, biochemistry, physiology and molecular biology, **Rockville: American Society of Plant Physiologists**, v. 14, p. 100-106, 1995.

KUAKPETOON, D.; WANG, Y-J. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. **Starch/Starke**, v. 53, p. 211-218, 2001.

LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A. S. da; DEMIATE, I.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M.; SCHNITZLER, E. Thermal behaviour of corn starch granules under action of fungal α -amylase. **Journal of Thermal analysis and Calorimetry**, v. 93, p. 445-449, 2008.

LEE, C. C.; KIM, Y.; CHOI, S. J.; MOON, T. W. Slowly digestible starch from heat-moisture treated waxy potato starch: Preparation, structural characteristics, and glucose response in mice. **Food Chemistry**, V. 133, p. 1222-1229, 2012.

LI, Q.; XIE, Q.; SHUJUAN, Y.; QUNYU, G. Application digital image analysis method to study the gelatinization process starch/sodium chloride solution systems. **Food Hydrocolloids**, doi:10.1016, p.1-11, 2013.

LI, S.; WARD, R.; GAO, Q. Effect of heat-moisture treatment on the formation and physicochemical properties of resistant starch from mung bean (*Phaseolus radiates*) starch. **Food Hydrocolloids**, v.25, p. 1702-1709, 2011.

LIN, J.; PAN, C.; SINGH, H.; CHANG, Y. Influence of molecular structural characteristics on pasting and thermal properties of acid-methanol-treated rice starches. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 441-447, 2012.

LIU, J.; WANG, B.; LIN, L.; ZHANG, J.; LIU, W.; XIE, J. Functional, physicochemical properties and structure of cross-linked oxidized maize starch. **Food Hydrocolloids**, v. 36, p. 45-52, 2014.

LIU, Q. Starch Modifications and Applications. In: CUI, S. W (Ed.). **Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications**, CRC Press, 2005. cap. 8, p. 357-406.

LIU, Q.; TARN, R.; LYNCH, D.; SKJODT, N. M. Physicochemical properties of matter and starch from potatoes grown in Canada. **Food Chemistry**, v. 105, p. 897-907, 2007.

LU, Z-H.; DONNER, E.; YADA, R. Y.; LIU, Q. Impact of γ -irradiation, CIPC treatment, and storage conditions on physicochemical and nutritional properties of potato starches. **Food Chemistry**, v. 133, p. 1188-1195, 2012.

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

LOVEDEEP, K.; JASPREET, S.; SINGH, N. Effect glycerol monostearate on the physic-chemical, thermal, rheological and noodle making properties of corn and potato starches. **Food Hydrocolloids**, v.19, p. 839-849, 2005.

MISHRA, S.; RAI, T. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 557-566, 2006.

NODA, T.; TSUDA, S.; MORI, M.; TAKIGAWA, S.; MATSUURA-ENDO, C.; KIM, S-J.; HASHIMOTO, N.; YAMAUCHI, H. Determination of the phosphorus content in potato starch using an energy-dispersive X-ray fluorescence method. **Food Chemistry**, v. 95, p. 632-637, 2006.

NÚÑEZ-SANTIAGO, M. C.; BELLO-PÉREZ, L. A.; TECANTE, A. Swelling-solubility characteristics, granule size distribution and rheological behavior of banana (*Musa paradisiaca*) starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 65-75, 2004.

ORTEGA-OJEDA, F. E.; ELIASSON, A-C. Gelatinisation and retrogradation behaviour of some starch mixtures. **Starch/Stärke**, v. 53, p. 520-529, 2001.

PADILHA, A. F.; AMBROSIO, F. **Técnicas de análise micro estrutural**. 1. ed. São Paulo: HEMUS, 2004. 190p.

PARK, E. Y.; KIM, H.; KIM, J.; LIM, S. Pasting properties of potato starch and waxy maize starch mixtures. **Starch/Stärke**, v. 61, p. 352-357, 2009.

PARKER, R.; RING S. G.; Aspects of the Physical Chemistry of Starch. **Journal of Cereal Science**, v.34, p. 1-17, 2001.

PENG, L.; ZHONGDONG, L.; KENNEDY, J.F. The study of starch nano-unit chains in the gelatinization process. **Carbohydrate Polymers**, v.68, p. 360 - 366, 2007.

RAJA K. C. M.; Cassava starch: scope and limitations, in New Developments in Carbohydrates and Related Natural Products. **Oxford & IBH Publishing, New Delhi**, p.55–62, 1995.

SCHIRMER, M.; HOCHSTOTTER, A.; JEKLE, M.; ARENDT, E.; T, B. Physicochemical and morphological characterization of different starches with variable amylose/amylopectin ratio. **Food Hydrocolloids**, v. 32, p. 52-63, 2013.

SILVA, R. M.; FERREIRA, G. F.; SHIRAI M. A.; HAAS, A; SCHERER M. L.; FRANCO C. M. L.; DEMIATE I. M. Características físico-químicas de amidos modificados com permanganato de potássio/ácido láctico e hipoclorito de sódio/ácido láctico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 28-77, 2008.

ŠIMKOVÁ, D.; LACHMAN, J.; HAMOUZ, K.; VOKÁL, B. Effect of cultivar, location and year on total starch, amylose, phosphorus content and starch grain size of high starch potato cultivars for food and industrial processing. **Food Chemistry**, v. 141, p. 3872-3880, 2013.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B. S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. Review. **Food Chemistry**, v.81, p. 219-231, 2003.

SHIN, S. I.; KIM, H. J.; HA, H. J.; LEE, S. H.; MOON, T. W. Effect of hydrothermal treatment on formation and structural characteristics of slowly digestible non-pasted granular sweet potato starch. **Starch/Stärke**, v. 57.p. 421-430, 2005.

SPIER, F. Efeito dos tratamentos alcalino, ácido e oxidativo nas propriedades de amido de milho. Dissertação de Mestrado. **Programa de Pós Graduação Universidade Federal de Pelotas**. Pelotas, 2010.

TENG, L. Y.; CHIN, N. L.; YUSOF, Y. A. Rheological and textural studies of fresh and freeze-thawed native sago starch-sugar gels. Comparisons with other starch sources and reheating effects. **Food Hydrocolloids**, v. 31, p. 156-165, 2013.

TORRES, M. D.; MOREIRA, R.; CHENLO, F.; MOREL, M. H. Effect of water and guar gum content on thermal properties of chestnut flour and its starch. **Food Hydrocolloids**, v. 33, p. 192-198, 2013.

TORRUCO-UCO, J.; BETANCUR-ANCONA, D. Physicochemical and functional properties of makal (*Xanthosoma yucatanensis*) starch. **Food Chemistry**, v. 101, p. 1319-1326, 2007.

VARATHARAJAN, V.; HOOVER, R.; LIU, Q.; SEETHARAMAN, K. The impact of heat-moisture treatment on the molecular structure and physicochemical

properties of normal and waxy potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 466-475, 2010.

WANG, S.; JIN, F.; YU, J. Pea Starch Annealing: New Insights. **Food Bioprocess Technology**, v. 6, p. 3564-3575, 2013.

WANG, S.; YU, J.; ZHU, Q.; YU, J.; JIN, F. Granular structure and allomorph position in C-type Chinese yam starch granule revealed by SEM, ¹³C CP/MAS NMR and XRD. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 426-433, 2009.

WENDLANDT, W. WM. **Thermal Analysis**, Wiley Interscience publication, Ed.: 3, p.815, 1986.

WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J. N. Starch. In: **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists**, Saint Paul: AACC, Eagan Press, p. 117-151, 1997.

WITCZAK, M.; JUSZCAZAK, L.; ZIOBRO, R.; KORUS, J. Influence of modified starches on properties of gluten-free dough and bread. Part I: Rheological and thermal properties of gluten-free dough. **Food Hydrocolloids**, v. 28, p. 353-360, 2012.

XU, J.; FAN, X.; NING, Y.; WANG, P.; JIN, Z.; LV, H. Effect of spring dextrin on retrogradation of wheat and corn starch gels. **Food Hydrocolloids**, v. 33, p. 361-367, 2013.

YONEMOTO, P. G.; CALORI-DOMINGUES, M. A.; FRANCO, C. L. M.; Efeito de tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas de amido de trigo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 761-771, 2008.

Z Aidul, I. S. M.; NIK NORULAINI, N. A.; MOHD. OMAR, A. K.; YAMAUCHI, H.; NODA, T. RVA analysis of mixtures of wheat flour and potato, sweet potato, yam, and cassava starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 784-791, 2007.

ZAVAREZE, E. da R.; DIAS, A. R. G. Impacto f heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 317-328, 2011.

ZAVAREZE, E. da R.; STORCK, C. R.; CASTRO, L. A. S. de; SCHIRMER, M. A.; DIAS, A. R. S. Effect of heat-moisture treatment on rice starch of varying amylose content. **Food Chemistry**, v. 121, p. 358-365, 2010.

ZHANG, L.; XIE, W.; ZHAO, X.; GAO, W. Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yellow ginger starch acetates with different degrees of substitution. **Thermochimica Acta**, v. 495: p. 57-62, 2009

ZHANG, Y.; GU, Z.; HONG, Y.; LI, Z.; CHENG, L. Pasting and rheologic properties of potato starch and maize starch mixtures. **Starch/Stärke**, v. 63, p. 11-16, 2011;

ZHAO, J.; SCHOLS, H. A.; CHEN, Z.; JIN, Z.; BUWALDA, P.; GRUPPEN, H. Substituent distribution within cross-linked and hydroxyl propylated sweet potato starch and potato starch. **Food Chemistry**, v. 133, p. 1333-1340, 2012.

ZHU, F.; YANG, X.; CAI, Y-Z.; BERTOFT, E.; CORKE, H. Physicochemical properties of sweet potato starch. **Starch/Stärke**, v. 63, p. 249-259, 2011.