

Características físico-químicas e utilização em alimentos de amidos modificados por tratamento oxidativo

Obtention, physicochemical characterization and applications in foods of starches modified by oxidative treatment

Marianne Ayumi SHIRAI¹, Ângela HAAS¹, Gustavo Fattori FERREIRA¹,
Luciana Shizue MATSUGUMA¹, Célia Maria Landi FRANCO², Ivo Mottin DEMIATE^{1*}

Resumo

A utilização de amidos modificados em alimentos tem sido uma alternativa para melhorar as características que os amidos nativos não podem conferir. Os objetivos deste trabalho foram: avaliar características físico-químicas de amidos modificados com peróxido de hidrogênio, utilizar os amidos obtidos para a elaboração de doce de leite e bala de goma americana e verificar a aceitação sensorial destes produtos. Para obtenção das amostras modificadas, os amidos foram suspensos em solução de $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,01% e, em seguida, adicionou-se peróxido de hidrogênio 1,25%, ajustou-se o pH para 3,0, deixou-se reagir a 45 °C/15 minutos, lavou-se e secou-se a amostra em estufa de ventilação forçada a 45 °C/24 horas. Os amidos modificados apresentaram maior expansão, conteúdo de carboxilas, poder redutor e susceptibilidade à sinérese. Em relação à viscosidade aparente, verificou-se que com a modificação química houve diminuição no pico de viscosidade, especialmente quando as amostras foram analisadas em pH 7,0. A análise sensorial do doce de leite revelou que houve preferência pelas amostras elaboradas com amido de mandioca-salsa modificado e com o amido de milho regular ácido-modificado. A bala de goma produzida com amido de mandioca-salsa modificado ocupou o segundo lugar entre a preferência dos julgadores.

Palavras-chave: amido oxidado; peróxido de hidrogênio; análise sensorial; doce de leite; bala de goma.

Abstract

The use of modified starches in foods is made to improve characteristics that the native cannot confer. The objective of this work was to evaluate physicochemical characteristics of starches from several botanical sources after chemical modification with H_2O_2 considering technological properties of interest to the food industry. The modified starches were used in *dulce de leite* and starch gum and the sensorial acceptance of these products was verified. The chemical treatment included the suspension of the native starches in a 0.01% Fe_2SO_4 , followed by addition of 1.25% H_2O_2 at pH 3.0 and reaction time of 15 min at 45 °C. After this period the starch was recovered by filtration, washed and oven-dried at 45 °C for 24 hours. The modified starches had higher expansion, carboxyl content, reducing power and susceptibility to syneresis. There was a decrease in the viscosity peak of the modified starches especially when the samples were analyzed in pH 7.0. The sensorial evaluation indicated that *dulce de leite* produced with addition of Peruvian carrot modified starch and regular corn acid-modified starch were the preferred samples. The starch gum made with modified starch of Peruvian carrot reached the second position on global preference between the panelists.

Keywords: oxidized starch; hydrogen peroxide; sensory evaluation; *dulce de leite*; starch gum.

1 Introdução

O amido é empregado pela indústria alimentícia como ingrediente em alimentos processados, sendo esta uma de suas principais áreas de aplicação. Quando novos produtos são desenvolvidos, amidos com propriedades específicas são utilizados para conferir a funcionalidade desejada ao alimento¹. No entanto, as aplicações industriais de amido são limitadas devido ao seu uso principalmente na forma nativa, não modificada. As modificações químicas ou físicas de amido têm sido realizadas com o objetivo de aumentar seu uso e seu valor^{26,32}. Devido a isso, constantes pesquisas sobre novos amidos modificados que apresentem propriedades específicas capazes

de conferir os atributos para a elaboração de um produto de qualidade, são necessárias.

A modificação por oxidação é produzida pela reação do amido com quantidade específica de reagente em pH e temperatura controlados. As diferenças nas propriedades físico-químicas dos amidos oxidados de batata, de milho e de arroz foram atribuídas a diferenças no tamanho e forma dos grânulos, assim como na estrutura molecular¹⁹. O uso de amidos oxidados na indústria alimentícia tem aumentado devido a sua baixa viscosidade, alta estabilidade, claridade, formação de filme e propriedade de retenção de água, e têm sido utilizados como coberturas de alimentos, agentes ligantes em produtos de confeitaria e como emulsificantes¹⁸. Dependendo do agente oxidante e das condições de reação, podem preferencialmente ser introduzidos grupos carboxila, aldeído ou cetona nas macromoléculas constituintes do amido¹¹.

A oxidação do amido com peróxido de hidrogênio tem sido fonte de pesquisas, em virtude da complexidade das reações frente às modificações ocorridas no meio e no substrato^{14,15,25}. PAROVUORI et al.²⁵ estudaram a oxidação de amido de batata com peróxido de hidrogênio em condições de reação alcalinas e ácidas, empregando cobre, ferro e tungstênio como catalisado-

Recebido para publicação em 9/1/2006

Aceito para publicação em 23/4/2007 (001663)

¹ Departamento de Engenharia de Alimentos,
Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG,
Avenida Carlos Cavalcanti, 4748, CEP 84030-900, Ponta Grossa - PR, Brasil,
E-mail: demiate@yahoo.com

² Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos,
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas,
Universidade Estadual Paulista – Unesp,
São José do Rio Preto, SP, Brasil

*A quem a correspondência deve ser enviada

res. O objetivo era introduzir grupos carboxila e carbonila nas moléculas constituintes do amido. Os autores constataram que o cobre junto com o ferro foram catalisadores mais eficientes, mas o cobre sozinho era quase igualmente eficiente. Concluíram ainda, que em condições ácidas a degradação do amido oxidado era mais intensa que em condições alcalinas, e a modificação do amido produzido também era maior.

DIAS¹¹ ao estudar o efeito de oxidantes na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado, verificou que a aplicação dos oxidantes hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio no amido de mandioca fermentado e seco artificialmente proporcionou o desenvolvimento de expansão durante forneamento. Além disso, a oxidação com peróxido de hidrogênio apresentou um comportamento complexo para a viscosidade da pasta. A viscosidade mínima e a viscosidade final foram as mais afetadas, ocorrendo queda ao longo do tempo de reação quando o pH foi ácido.

O Brasil tem grande potencial para produção de amidos de diversas fontes botânicas, porém, há necessidade de uma evolução tecnológica nesse setor, visando uma melhoria da qualidade dos produtos obtidos e a conquista de mercados internacionais²⁷.

Os amidos oxidados podem ser utilizados em vários alimentos, como: balas de goma, sorvetes, sopas, conservas, doces pastosos, além de empanados de peixe e carne bovina, pois apresentam cargas negativas^{8,25} que permitem maior aderência em produtos empanados^{22,29}.

O objetivo deste trabalho foi avaliar algumas características físico-químicas de amidos de diferentes matérias-primas (modificados com peróxido de hidrogênio) e utilizar esses amidos na elaboração de doce de leite pastoso e bala de goma americana.

2 Material e métodos

2.1 Material

Os amidos de milho ceroso (*Zea mays*) e de milho regular ácido-modificado (Candymil[®]) foram doados pela *Corn Products Brasil* (Balsa Nova PR); as féculas de batata-doce (*Ipomoea batatas*) e mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) foram extraídas no laboratório de Tecnologia de Cereais, Raízes e Tubérculos da UEPG e a fécula de mandioca (*Manihot esculenta*), a fécula de batata (*Solanum tuberosum*) e o amido de milho regular (*Zea mays*) foram adquiridos no comércio local.

Amostras de doce de leite pastoso foram produzidas em laboratório com amido nativo de mandioquinha-salsa, amido de mandioquinha-salsa modificado com peróxido de hidrogênio, amido de milho regular e amido de milho ácido-modificado (Candymil[®]).

Para a elaboração da bala de goma americana foram empregados os ingredientes: açúcar, xarope de glicose, água, ácido cítrico, corante artificial vermelho ponceau, aromatizante tutti-frutti. Além disso, foram utilizados os amidos modificados com peróxido, de milho ceroso, batata, milho regular,

mandioquinha-salsa e, como padrão, o amido de milho ácido-modificado (Candymil[®]).

2.2 Métodos

Oxidação com peróxido de hidrogênio

Na preparação das amostras, os amidos foram suspensos em solução de $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,01%. Adicionou-se peróxido de hidrogênio 1,25%, e o pH foi ajustado para 3,0; deixou-se reagir a 45 °C por 15 minutos. As amostras lavadas e recuperadas foram secas em estufa com circulação de ar a 45 °C por 24 horas²⁵.

Determinação da propriedade de expansão

Na obtenção das massas para avaliação da propriedade de expansão, 12 g de amido foram parcialmente gelatinizados com aproximadamente 10 mL de água deionizada em ebulição. Após a homogeneização manual do amido, a massa foi dividida em três esferas com tamanhos iguais, sendo levadas a um forno elétrico pré-aquecido a 200 °C e assadas por 30 minutos. As esferas expandidas resfriadas foram pesadas, impermeabilizadas com parafina fundida e seus volumes medidos pelo deslocamento de água em proveta graduada⁷. O resultado da expansão foi expresso como volume específico, em $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ⁵. Esta análise foi feita em triplicata.

Resistência a ciclos de congelamento e descongelamento

Pastas de amido a 8% foram aquecidas durante 10 minutos após a gelatinização, armazenadas e congeladas em embalagens plásticas herméticas, por um período de 72 horas; após descongelamento a 45 °C por 3 horas, a quantidade de água liberada foi determinada gravimetricamente e expressa como porcentagem de perda de peso da pasta inicial³⁰. Para todos os ciclos de congelamento e descongelamento foram feitas triplicatas.

Conteúdo de carboxilas

O teor de carboxilas nas amostras foi determinado por titulação com NaOH 0,002 N, empregando-se a fenoltaleína como indicador, conforme descrito por SMITH²⁸ e empregado por PAROVUORI et al.²⁵. A fim de acidificar todas as carboxilas formadas durante a modificação química, 500 mg (b.s.) de amostra foram suspensos em 30 mL de solução 0,1 N de HCl por 30 minutos, à temperatura ambiente (cerca de 20 °C) sob agitação. Após esse período, a amostra foi recuperada em cadinho de fundo poroso (n° 3) e lavada exaustivamente com água deionizada. O pH da água de lavagem foi medido para assegurar que estivesse neutro. Esse procedimento foi denominado de desmineralização por SMITH²⁸. A amostra desmineralizada foi dispersa em 300 mL de água deionizada, sendo aquecida até a ebulição e mantida por 15 minutos, com agitação contínua para haver gelatinização do amido. Após esse período, a pasta ainda quente foi titulada com hidróxido de sódio 0,002 N. O

cálculo da porcentagem de carboxilas no amido foi feito pelo emprego da Equação 1:

$$\% \text{COOH} = \text{mL de NaOH} \times \text{normalidade do álcali} \times 0,045 \times 100, \text{g}^{-1} \text{ amostra seca} \quad (1)$$

A análise do teor de carboxilas foi feita em triplicata.

Determinação de pH

Para determinação do pH, 20 g de amido foram dispersos em 100 mL de água deionizada e a suspensão agitada por 30 minutos. O pH foi determinado em potenciômetro calibrado, à temperatura ambiente (20 °C)²⁸, sendo feitas triplicatas.

Acidez

Para determinação de acidez, 10 g de amido foram suspensos em 50 mL de água deionizada e manteve-se a mistura sob agitação por 30 minutos. A amostra foi centrifugada por 2 minutos e 30 g do sobrenadante foram titulados com NaOH 0,01 N na presença de fenolftaleína. A análise foi feita em triplicata.

Viscosidade aparente

A viscosidade aparente foi determinada em um viscoamilo-grafo rápido (modelo RVA-4 - *Rapid Visco Analyser*, Newport Scientific, Narabeen, Austrália). As amostras (8,9% p.p.⁻¹, b.s.; 28 g peso total) foram dispersas em água deionizada, tampão fosfato 0,2 M a pH 7,0 ou tampão acetato 0,2 M a pH 4,0. O viscoamilo-grafo foi programado para manutenção de temperatura a 50 °C por 2 minutos, aquecimento a 95 °C a uma taxa de 6 °C/minuto, manutenção a 95 °C por 5 minutos e resfriamento até 50 a 6 °C/minuto²³. A suspensão foi agitada a 160 rpm durante todo o experimento. As propriedades de pasta dos amidos foram determinadas usando o *software* Thermocline for Windows®. As análises foram realizadas em duplicata.

Poder redutor

Foram pesados 250 mg de amostra, transferindo-os para um erlenmeyer de 250 mL; adicionaram-se 25 mL de água destilada e a amostra foi gelatinizada, mantendo-se a temperatura de 70 °C por 5 minutos. Em seguida, foram colocados 25 mL de ferrocianeto de potássio sob agitação. Manteve-se por 15 minutos em temperatura de ebulição, resfriou-se e foram adicionados 60 mL da solução de zinco (200 mL de ácido acético glacial, 70 g de KCl e 20 g de ZnSO₄ · 7H₂O em 1 L) e 4 g de iodeto de potássio e titulou-se com tiossulfato. Preparou-se também um branco, sem amostra. Para calcular o poder redutor, empregou-se a Equação 2¹⁰:

$$\text{Poder redutor} = (B - A) \times 1000 \times N \times 6,354, \text{g}^{-1} \times D \quad (2)$$

onde B = mL de tiossulfato do branco; A = mL de tiossulfato da amostra; N = normalidade do tiossulfato; g = gramas da amostra; e D = % de matéria seca.

Os resultados das análises físico-químicas são apresentados como médias, com os respectivos valores de desvio-padrão

e foram analisados estatisticamente pela análise de variância (ANOVA), seguido do teste de Tukey quando houve diferença significativa (p ≤ 0,05).

Aplicação dos amidos em alimentos

Doce de leite pastoso

Confecção das amostras

Na Tabela 1 estão apresentados os ingredientes e as respectivas proporções utilizadas para a produção das amostras de doce de leite pastoso.

Tabela 1. Ingredientes e proporções utilizadas na formulação de doce de leite pastoso.

Ingredientes	Leite (mL)	Xarope de glicose (g)	Bicarbonato de sódio (g)	Açúcar* (g)	Amido (g)
Quantidade	1000	10	0,266	300	5

*60% adicionado no início do cozimento e 40% após caramelização¹⁷.

Todas as amostras foram preparadas em laboratório, com os mesmos ingredientes, ocorrendo variação somente nas fontes de amido. A primeira amostra foi elaborada com amido de mandioca-salsa modificado com peróxido de hidrogênio, a segunda com amido nativo de mandioca-salsa, a terceira com amido de milho regular ácido-modificado (Candymil®) e a quarta com amido nativo de milho regular. A adição dos amidos foi baseada na legislação, sendo de 0,5 g/100 mL⁻¹ de leite⁴.

Análise sensorial

Os testes foram realizados com estudantes universitários e funcionários públicos de ambos os sexos, com idades entre 17 e 40 anos, totalizando 50 julgadores não-treinados. As amostras foram servidas aleatoriamente aos julgadores em copos plásticos, com quantidades padronizadas (7 g) e codificadas com três dígitos, obtidos de uma tabela de números aleatórios. A avaliação foi realizada entre 9 e 10 horas e 30 minutos da manhã, nas dependências da Universidade Estadual de Ponta Grossa e em cabines individuais. Para avaliar a preferência das amostras foi utilizado o método de escala hedônica, e os resultados foram tratados estatisticamente pela análise de variância e teste de Tukey¹².

Bala de goma americana

Confecção das amostras

As amostras foram produzidas em laboratório, com 100 g de açúcar, 100 g de xarope de glicose, 320 mL de água, 0,15 g de ácido cítrico, 34,5 g de amido, cinco gotas de corante artificial vermelho ponceau e cinco gotas de aromatizante artificial tutti-frutti. Após cozimento sob agitação até atingir uma alta viscosidade, as balas foram secas em estufa com circulação de ar a 45 °C/48 horas. Os amidos utilizados nas amostras foram: de milho ceroso, de batata, de milho regular e de mandioca-salsa, todos modificados com peróxido de hidrogênio e,

como padrão, o amido de milho regular ácido-modificado Candymil®.

Análise Sensorial

Os testes foram realizados com 46 julgadores não-treinados de ambos os sexos, com idades entre 17 e 40 anos. As amostras foram servidas aleatoriamente aos julgadores em copos plásticos, com quantidades padronizadas (7 g) e codificadas com três dígitos obtidos de uma tabela de números aleatórios. A avaliação foi realizada entre 9 e 10 horas e 30 minutos da manhã, nas dependências da Universidade Estadual de Ponta Grossa e em cabines individuais. Para avaliar a preferência das amostras foi utilizado o teste de ordenação. Os resultados foram tratados estatisticamente pela análise de variância e teste de Tukey¹².

3 Resultados e discussão

3.1 Propriedade de expansão

Na Tabela 2 são mostrados os resultados das análises de carboxilas, poder redutor e propriedade de expansão dos amidos nativos e modificados. A propriedade de expansão é um importante indicador de degradação parcial dos grânulos em função do tratamento oxidativo²³ e também tem relação com particularidades das macromoléculas amilose e amilopectina das diferentes fontes de amido³⁰.

Tabela 2. Conteúdo de carboxilas, poder redutor e propriedade de expansão dos amidos.

Amidos	COOH (% p.p ⁻¹)*	Poder redutor (mg Cu.g ⁻¹ amido)**	Expansão (mL.g ⁻¹)*
Nativos			
Batata	0,050 ± 0,024 ^b	0,00	2,0 ± 0,26 ^d
Batata-doce	0,072 ± 0,017 ^b	2,54	2,4 ± 0,21 ^d
Mandioquinha	0,054 ± 0,011 ^b	7,59	3,1 ± 0,33 ^d
Mandioca	0,047 ± 0,0 ^b	7,54	2,1 ± 0,35 ^d
Milho regular	0,085 ± 0,0 ^b	7,58	1,5 ± 0,21 ^d
Milho ceroso	0,081 ± 0,016 ^b	11,37	5,1 ± 0,56 ^c
Modificados			
Batata	0,14 ± 0,024 ^a	6,33	2,4 ± 0,31 ^d
Batata-doce	0,17 ± 0,016 ^a	12,69	3,0 ± 0,27 ^d
Mandioquinha	0,14 ± 0,025 ^a	13,52	3,0 ± 0,33 ^d
Mandioca	0,16 ± 0,0 ^a	18,91	9,2 ± 1,56 ^b
Milho regular	0,17 ± 0,001 ^a	22,69	2,3 ± 0,32 ^d
Milho ceroso	0,15 ± 0,0 ^a	34,27	11,5 ± 1,26 ^a

*Média (n = 3) ± desvio padrão; letras diferentes na vertical indicam diferença significativa entre as médias (p ≤ 0,05); e **valores obtidos sem repetições.

De acordo com a Tabela 2, verificou-se que para a propriedade de expansão, apenas a mandioca e o milho ceroso apresentaram efeito positivo do tratamento oxidativo, sendo de 9,2 mL.g⁻¹ para mandioca e 11,5 mL.g⁻¹ para o milho ceroso. No caso dos amidos nativos, o de milho ceroso se destaca por apresentar maior propriedade de expansão³⁰. Os valores obtidos se aproximaram aos encontrados por LEONEL, GARCIA e REIS²¹ que por intermédio da modificação fotoquímica da fécula de mandioca e de batata-doce obtiveram 11,5 e 2,4 mL.g⁻¹ de expansão, respectivamente. De acordo com BERTOLINI et al.²,

a propriedade de expansão pode envolver a reassociação das moléculas de amilose e/ou amilopectina parcialmente degradadas na região amorfa.

Segundo VATANASUCHART³², quando a degradação do amido é muito extensiva, as paredes das bolhas perdem sua integridade rapidamente e elas se rompem a tensões mais baixas, não causando expansão de biscoitos obtidos com amido tratado com alta intensidade de radiação ultravioleta (UV).

Grupos carboxila estão presentes nas amostras, dando um alto valor de expansão durante a panificação e são importantes para esta característica como demonstrado para amidos de mandioca modificados por tratamento químico oxidativo^{6,7}. O aumento do teor de carboxilas é indicativo da oxidação parcial dos grânulos de amido.

3.2 Poder redutor

A modificação química proporcionou maiores valores de poder redutor. TAKIZAWA et al.³⁰ explicam que o maior poder redutor dos amidos modificados por tratamentos oxidativos se deve à fragmentação dos polissacarídeos, diminuindo o peso molecular, com conseqüente aumento no número de terminais redutores que são oxidados a ácidos carboxílicos. Os amidos de milho ceroso e de milho regular apresentaram os maiores valores para poder redutor após a modificação química, o que pode estar associado à maior susceptibilidade desses amidos ao tratamento químico realizado. Quanto maior o poder redutor menor a viscosidade das pastas, o que é interessante para aplicações alimentícias dos amidos *thin-boiling*, como espessantes ou estabilizantes. Há poucos trabalhos que consideram a análise do poder redutor em amidos, sendo mais comum essa análise para dextrinas. As dextrinas têm pesos moleculares médios mais baixos que os amidos parcialmente degradados por tratamento ácido ou com oxidantes, e isso resulta em valores de poder redutor mais elevados. Os resultados dessa análise revelam que o tratamento oxidativo promoveu parcial degradação das macromoléculas constituintes do amido.

3.3 Conteúdo de carboxilas

O conteúdo de carboxilas aumentou com a oxidação dos amidos, entretanto as diferenças entre as fontes de amido foram discretas. Durante a reação de oxidação, inicialmente grupos hidroxilas nas moléculas de amido são oxidados a grupos carbonilas e depois a carboxilas³⁵.

A presença de grupamentos carboxilas em amidos foi estudada por vários autores^{3,7,20,25,30,34,36}, que constataram o aumento dos teores em amidos oxidados. O tipo de reagente químico e a severidade do tratamento influenciam a quantidade de carboxilas e a intensidade de degradação molecular nos amidos modificados.

3.4 pH e acidez

Os valores de pH e acidez são mostrados na Tabela 3.

Para os amidos nativos, verificou-se que os de cereais apresentaram menores valores de pH. De acordo com TAKIZAWA

Tabela 3. Valores de pH e acidez das amostras.

Amidos	Nativos		Modificados	
	pH	Acidez (mL NaOH N.100 g ⁻¹ amido)	pH	Acidez (mL NaOH N.100 g ⁻¹ amido)
Batata	7,5 ± 0,36 ^a	0,01 ± 0,002 ^b	6,7 ± 0,33 ^a	0,38 ± 0,01 ^b
Batata-doce	6,6 ± 0,07 ^a	0,05 ± 0,003 ^b	7,2 ± 0,07 ^a	0,24 ± 0,04 ^b
Mandioquinha	7,5 ± 0,16 ^a	0,01 ± 0,004 ^b	7,2 ± 0,16 ^a	0,28 ± 0,04 ^b
Mandioca	6,2 ± 0,12 ^a	0,02 ± 0,002 ^b	6,7 ± 0,13 ^a	0,28 ± 0,02 ^b
Milho regular	5,1 ± 0,16 ^b	0,02 ± 0,0004 ^b	7,0 ± 0,23 ^a	0,32 ± 0,05 ^b
Milho ceroso	5,1 ± 0,10 ^b	0,03 ± 0,005 ^b	3,6 ± 0,07 ^c	2,30 ± 0,25 ^a

*Média (n = 3) ± desvio padrão; e letras diferentes nas colunas indicam diferença significativa entre as médias (p ≤ 0,05).

et al.³⁰, esses baixos valores podem ser explicados pelo fato de serem amidos comerciais, extraídos de maneira diferente em relação aos obtidos em laboratório e também aos de matérias-primas tuberosas.

Os teores de acidez foram mais elevados para os amidos modificados, o que pode estar associado ao maior conteúdo de carboxilas. Apesar disso, são teores baixos, pois se observa que os valores de pH foram próximos da neutralidade. Houve apenas destaque para o amido de milho ceroso modificado, com acidez de 2,30 mL de NaOH N.100 g⁻¹ de amido e pH 3,6, o que talvez seja devido a uma lavagem incompleta do amido após o tratamento químico, feito em pH 3,0 (Tabela 3).

3.5 Ciclo de congelamento e descongelamento

A liberação de água das pastas de amido quando submetidas a ciclos de congelamento e descongelamento pode ser observada pelos dados da Tabela 4. Os valores são expressos em porcentagem de água liberada em relação à massa inicial da pasta.

Tabela 4. Liberação de água nos ciclo de congelamento e descongelamento.

Amidos	1º ciclo (%)	2º ciclo (%)	3º ciclo (%)
Nativos			
Batata	50,4 ± 2,6 ^a	59,9 ± 3,7 ^a	69,4 ± 10,4 ^a
Batata-doce	66,1 ± 4,2 ^a	70,1 ± 1,5 ^a	75,8 ± 4,4 ^a
Mandioquinha	10,4 ± 6,1 ^b	53,1 ± 1,0 ^a	66,4 ± 1,0 ^a
Mandioca	0 ^b	0 ^b	50,1 ± 1,8 ^a
Milho regular	61,6 ± 1,4 ^a	63,6 ± 1,8 ^a	73,4 ± 2,0 ^a
Milho ceroso	0 ^b	53,9 ± 28,2 ^a	75,1 ± 37,4 ^a
Modificados			
Batata	51,0 ± 28,9 ^a	68,1 ± 13,4 ^a	59,9 ± 13,3 ^a
Batata-doce	51,9 ± 33,0 ^a	65,0 ± 16,8 ^a	64,6 ± 9,0 ^a
Mandioquinha	14,6 ± 5,4 ^b	64,8 ± 6,6 ^a	58,5 ± 8,6 ^a
Mandioca	16,2 ± 9,5 ^b	66,7 ± 36,0 ^a	32,4 ± 7,6 ^a
Milho regular	52,0 ± 26,0 ^a	68,3 ± 3,5 ^a	56,4 ± 14,1 ^a
Milho ceroso	-	-	-

-Não detectada; média (n = 3); ± desvio padrão; e letras diferentes nas colunas indicam diferença significativa entre as médias (p ≤ 0,05).

A modificação química tornou a pasta de amido de milho ceroso muito fluida, não sendo possível a quantificação de água liberada. A pasta de amido de mandioca modificado liberou mais água que aquela produzida com o amido nativo e, no caso dos outros amidos estudados, a liberação de água das pastas congeladas e descongeladas dos modificados foi semelhante ao

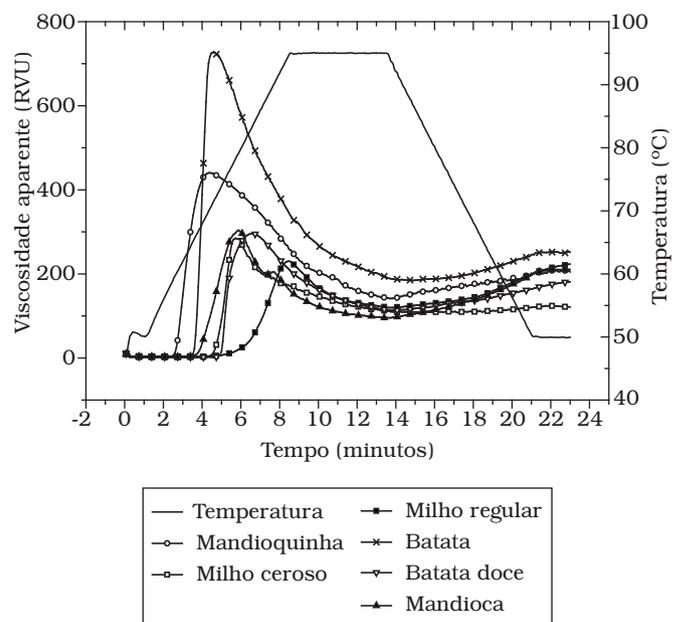
que já ocorria com os nativos. Sabe-se, que tanto o amido nativo de milho ceroso quanto o de mandioca tem baixa tendência à sinerese e liberam pouca água quando suas pastas são submetidas ao congelamento e descongelamento. Os resultados obtidos concordam com aqueles relatados por TAKIZAWA et al.³⁰, que atribuíram a maior liberação de água pelas pastas obtidas com amidos modificados à ocorrência de parcial degradação das macromoléculas constituintes do amido.

A velocidade de congelamento mais lenta pode resultar em maior associação molecular e precipitação. Isto pode ser explicado pelo fato que durante um congelamento mais lento, a pasta ou gel de amido está à temperatura próxima daquela da máxima nucleação por um tempo mais longo, permitindo maior ocorrência de associações moleculares¹⁶.

3.6 Viscosidade aparente

Nas Figuras 1 a 4 são mostrados os viscoamilogramas dos amidos nativos e modificados, analisados em água e em tampões (pH 4,0 e 7,0).

De acordo com os viscoamilogramas da Figura 1, o milho regular apresentou menor pico de viscosidade e maior tempo

**Figura 1.** Viscoamilogramas de amidos nativos, em água.

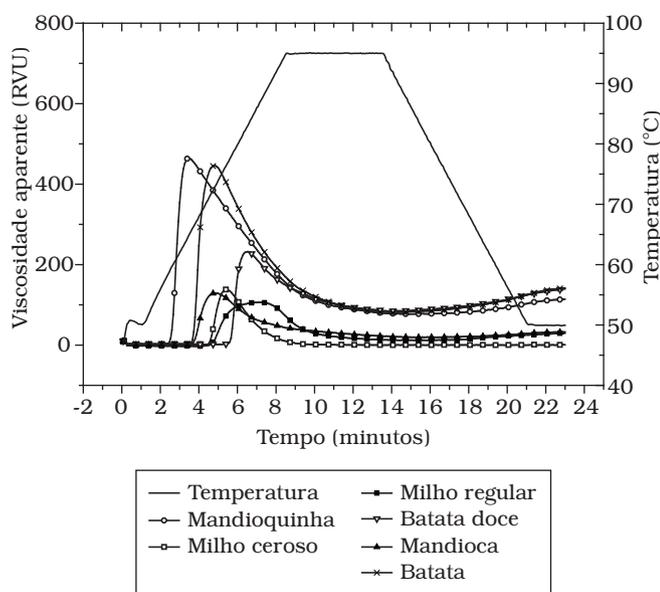


Figura 2. Viscolamilogramas de amidos modificados, em água.

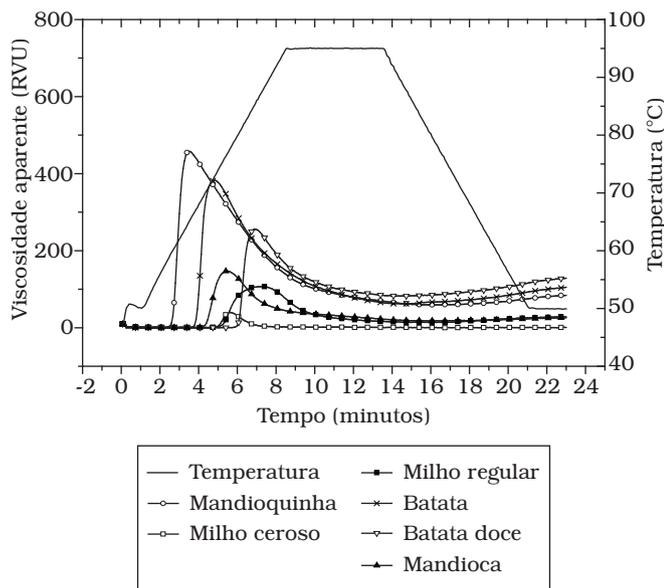


Figura 3. Viscolamilogramas de amidos modificados, em tampão acetato 0,2 M pH 4,0.

de pico e temperatura de empastamento, ao contrário do amido de batata e mandioquinha-salsa. De acordo com THOMAS e ATWELL³¹, os amidos de raízes tuberosas têm temperaturas de empastamento mais baixas que os amidos de cereais, o que foi verificado neste trabalho.

Com a modificação e a variação do pH (Figuras 2, 3 e 4) houve diferença no comportamento do pico de viscosidade dos amidos (Tabela 5). DEMIATE⁶ sugere que as amostras auto-expansíveis têm maior instabilidade ao cozimento quando comparadas àquelas que não se expandem. A instabilidade das amostras auto-expansíveis aumentou com o aumento do pH no qual elas foram analisadas, o que sugere interação com os

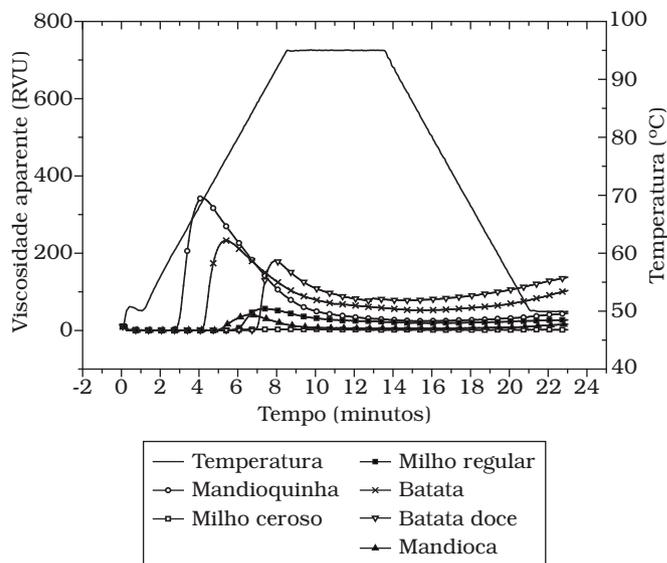


Figura 4. Viscolamilogramas de amidos modificados em tampão fosfato 0,2 M pH 7,0.

grupamentos carboxila presentes. Os amidos de mandioca e milho ceroso estudados neste trabalho apresentaram comportamento semelhante, comprovando a relação entre propriedade de expansão e viscosidade aparente dos amidos modificados.

Para a pasta de amido de milho ceroso modificado, suspenso em tampão fosfato pH 7,0 não foi possível detectar viscosidade nas condições da análise, pois o amido gelatinizado apresentou elevada fluidez. Este resultado já foi evidenciado por DEMIATE et al.⁸, que também sugerem uma interação com os grupos carboxílicos presentes nas macromoléculas do amido. Quando as carboxilas estão negativamente carregadas, os polissacarídeos apresentam comportamento de polieletrólitos²⁴, havendo grande influência do pH.

3.7 Aplicação em alimentos

Doce de leite pastoso

Na Figura 5, são mostradas as frequências das notas da escala hedônica, informadas pelos julgadores para as amostras de doce de leite produzidas com os diferentes amidos.

Os resultados revelaram que o doce de leite produzido com adição de amido de mandioquinha-salsa modificado com peróxido de hidrogênio mostrou-se semelhante ao adicionado de amido de milho ácido-modificado (Candymil®) e ambos foram os que obtiveram as melhores notas na avaliação sensorial. O doce de leite obtido com amido de mandioquinha-salsa nativa obteve uma avaliação intermediária e o pior avaliado foi aquele feito com adição de amido de milho regular nativo.

Bala de goma americana

Os resultados da análise sensorial das amostras de bala de goma são mostrados na Figura 6.

Tabela 5. Pico de viscosidade, viscosidade mínima na manutenção de temperatura a 95 °C, quebra, viscosidade final, retrogradação, tempo do pico e temperatura de empastamento dos amidos.

Amidos	Pico de viscosidade (*RVU)	Viscosidade mínima na manutenção (RVU)	Quebra** (RVU)	Viscosidade final (RVU)	Retrogradação*** (RVU)	Tempo do pico (min)	Temperatura empastamento (°C)
Nativos/água							
Batata	727	184	542	251	67	4,6	65,2
Batata-doce	296	112	183	181	68	6,6	73,5
Mandioquinha	440	141	299	204	63	4,4	59,1
Mandioca	303	95	208	210	115	5,8	66,7
Milho regular	230	119	110	223	103	8,4	82,6
Milho ceroso	285	108	177	121	13	5,7	71,1
Modificados/água							
Batata	445	80	365	142,08	61	4,8	65,6
Batata-doce	232	84	147	139,58	55	6,5	77,5
Mandioquinha	463	77	386	114	36	3,5	58,8
Mandioca	129	19	109	32,83	13	4,8	65,9
Milho regular	106	11	94	29	17	7,1	72,3
Milho ceroso	138	0	138	0	1	5,4	71,2
Modificados/pH 7,0							
Batata	232	52	180	103	51	5,4	69,1
Batata-doce	179	77	102	137	60	7,9	85,4
Mandioquinha	342	24	318	44	20	4,2	61,1
Mandioca	40	4	36	16	11	6,4	n.d.
Milho regular	56	18	37	27	8	7,4	81,1
Milho ceroso	3	1	2	2	0	7,8	n.d.
Modificados/pH 4,0							
Batata	382	62	320	105	42	4,8	66,3
Batata-doce	255	82	173	128	46	6,9	79,8
Mandioquinha	457	59	398	84	25	3,5	59,1
Mandioca	147	17	129	25	8	5,4	70,0
Milho regular	106	13	93	28	15	7,2	75,6
Milho ceroso	39	0	39	0	0	5,6	74,4

*RVU = unidades RV; **Quebra = (pico de viscosidade - viscosidade mínima manutenção); ***Retrogradação = (viscosidade final - viscosidade mínima); e n.d. = não detectado.

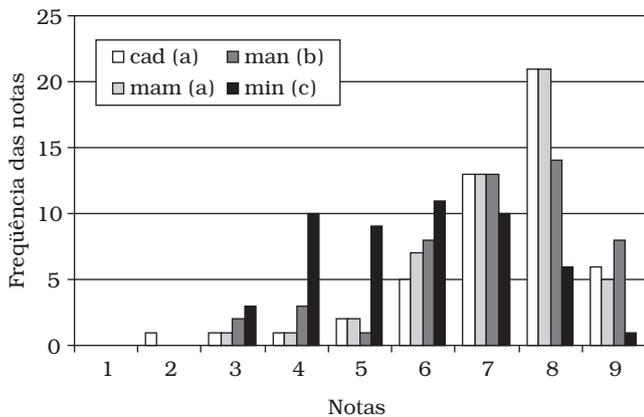


Figura 5. Frequência das notas da escala hedônica para cada uma das amostras (min = milho regular nativo; man = mandioquinha nativo; mam = mandioquinha modificado; e cad = milho regular ácido-modificado - Candymil®). Obs: Nota 1 a menos preferida e nota 9 a mais preferida. Letras diferentes, entre parênteses na legenda, indicam diferença significativa entre as médias ($p \leq 0,05$).

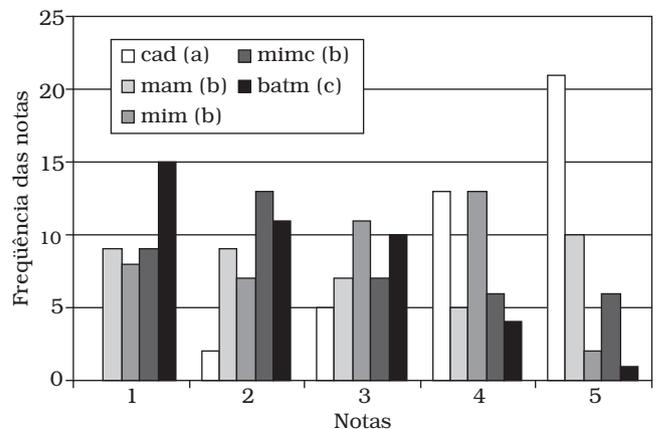


Figura 6. Frequência das notas da escala hedônica para cada uma das amostras (cad = milho regular ácido-modificado - Candymil®; mam = mandioquinha modificado; mimc = milho regular modificado; mimc = milho ceroso modificado; e batm = batata modificado). Obs: Nota 1: menos preferida; e Nota 5: mais preferida. Letras diferentes, entre parênteses na legenda, indicam diferença significativa entre as médias ($p \leq 0,05$).

Observando os resultados mostrados na Figura 6, nota-se que a amostra mais preferida foi a confeccionada com Candy-mil®, seguida pelas amostras produzidas com amidos modificados com peróxido de hidrogênio, de mandioca-salsa, milho regular e milho ceroso; já a amostra menos preferida foi a elaborada com amido de batata modificado. Não houve diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as balas obtidas com adição de amidos modificados de mandioca-salsa, milho regular e milho ceroso.

4 Conclusões

Os amidos modificados por tratamento com peróxido de hidrogênio diferiram dos amidos nativos por apresentarem maior poder de expansão, conteúdo de carboxilas, poder redutor e susceptibilidade à sinérese. Em relação à viscosidade aparente, os modificados apresentaram menores picos de viscosidade, o que sugere a diminuição do peso molecular das macromoléculas. Os amidos obtidos neste estudo, com características de amidos *thin-boiling*, poderão ser aplicados na obtenção de produtos nos quais essas características tecnológicas alteradas sejam favoráveis.

Na elaboração de doce de leite pastoso, a utilização do amido de mandioca-salsa modificado com peróxido de hidrogênio foi bem sucedida, pois os provadores avaliaram essa amostra como a melhor, não diferindo significativamente ($p \leq 0,05$) daquela produzida com Candy-mil®, um amido modificado comercial específico para esse tipo de aplicação.

O amido de mandioca-salsa modificado com peróxido de hidrogênio pode ser utilizado na confecção de bala de goma americana, pois ocupou a segunda posição na preferência dos julgadores, ficando atrás somente da amostra-padrão feita com amido de milho regular ácido-modificado (Candy-mil®).

Agradecimentos

Ao CNPq e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro; à UEPG e UNESP/IBILCE, onde o trabalho foi desenvolvido; e à *Corn Products Brasil*, que gentilmente forneceu o amido de milho ácido modificado Candy-mil®.

Referências bibliográficas

- ALVES, R. M. L.; GROSSMAN, M. V. E.; SILVA, R. S. S. F. Gelling properties of extruded yam (*Discorea alata*) starch. **Food Chemistry**, v. 67, n. 2, p. 123-127, 1999.
- BERTOLINI, A. C. et al. Comprehensive studies of molecular changes occurring in sour cassava starch. In: COLONNA, P.; GUILBERT, S. **Biopolymer Science: Food and Non Food Applications**. Montpellier: INRA, 1998, v. 91, p. 87-92.
- BORUCH, M. Transformation of potato starch during oxidation with hypochlorite. **Starch/Stärke**, v. 37, n. 3, p. 91-98, 1985.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento, Secretaria de Defesa Agropecuária, Departamento de Inspeção de Produtos de Origem Animal. Portaria Nº 354, de 4 de setembro de 1997. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/consultasilegis/do/consultaLei?op=viewTextual&codigo=1229>. Acesso em: 17 nov. 2005.
- CEREDA, M. P. Padronização de qualidade de fécula de mandioca fermentada (polvilho azedo). I. Formulação e preparo de biscoitos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n. 3, p. 287-95, 1983.
- DEMIATE, I. M. **Desenvolvimento de fécula de mandioca auto-expansível por reação com permanganato de potássio e ácido láctico**. 1999. Tese (Doutor em Agronomia). Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Botucatu, SP, 1999.
- DEMIATE, I. M. et al. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, n. 2, p. 149-158, 2000.
- DEMIATE, I. M. et al. Viscographic characteristics of oxidized cassava starches assessed by RVA. **Publicatio UEPG - Ciências exatas e da terra, ciências agrárias e engenharias**, Ponta Grossa, v. 11, n. 1, p. 07-17, 2005.
- DEMIATE, I. M.; KONKEL, F. E.; PEDROSO, R. A. Avaliação da qualidade de amostras comerciais de doce de leite pastoso - composição química. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 1, p.108-114, 2001.
- DETERMINATION of reductive power in starch. Disponível em: <<http://home3.inet.tele.dk/starch/isi/methods/35rcu.htm>> Acesso em 10 fev. 2005.
- DIAS, A. R. G. **Efeito de oxidantes, de ácidos orgânicos e da fração solúvel em água na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Campinas, 2001.
- DUTCOSKY, S. D. **Análise sensorial de alimentos**. Curitiba: Champagnat, 1996. 123 p.
- EDWARDS, W. P. **La ciencia de las golosinas**. Zaragoza: Acribia, 2002. 185 p.
- FLOOR, M. et al. Oxidation of maltodextrins and starch by system tungstate-hydrogen peroxide. **Starch/Stärke**, v. 41, n. 8, p. 303-309, 1989.
- ISBELL, M.; FUSH, H. L. Mechanisms for hydro peroxide degradation of disaccharides and related compounds. **Carbohydrate Research**, v. 161, n. 2, p. 181-193, 1987.
- JACOBSON, M. R.; BEMILLER, J. N. Method for determining the rate and extend of accelerated starch retrogradation. **Cereal Chemistry**, v. 75, n. 1, p. 22-29, 1998.
- KONKEL, F. E. et al. Avaliação sensorial de doce de leite pastoso com diferentes concentrações de amido. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 2, p. 249-254, 2004.
- KONOO, S. et al. The emulsification ability of oxidized tapioca starches with sodium hypo chlorite. **Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology**, v. 43, n. 8, p. 880-886, 1996.
- KUAKPETOON, D; WANG, Y-J. Characterization of different starches oxidized by hypo chlorite. **Starch/Stärke**, v. 53, n. 5, p. 211-218, 2001.
- LAWAL, O. S. et al. Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: functional characteristics, wide-angle X ray diffractometry and thermal properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 35, n. 1-2, p. 71-79, 2005.
- LEONEL, M.; GARCIA, A. C. B.; REIS, M. M. Caracterização físico-química e microscópica de amidos de batata-doce, biri, mandioca e taioba e propriedades de expansão após modificação

- fotoquímica. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 7, n. 2, p. 129-137, 2004.
22. LIGHT, J. M. **Modified food starches: why, what, where and how.** In: SYMPOSIUM ON MODIFIED FOOD STARCHES AT AACC'S 74TH ANNUAL MEETING IN WASHINGTON. 1989, Bridgewater: National Starch and Chemical Co. Disponível em <<http://www.foodinnovation.com/pdfs/modified.pdf>>. Acesso em 12 dez. 2005.
 23. MESTRES, C.; ROUAU, X. Influence of natural fermentation and drying conditions on the physicochemical characteristics of cassava starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 74, n. 2, p. 147-155, 1997.
 24. MILAS, M. **Polieletrólitos.** São Carlos: Departamento de Físico-química, Instituto de Física e Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, 1991. 84 p.
 25. PAROVUORI, P. et al. Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide. **Starch/Stärke**, v. 47, n. 1, p. 19-23, 1995.
 26. PERONI, F. H. G. **Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes espécies tropicais.** 2003. 18 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, SP.
 27. SILVA, G. O. et al. Amidos nativos e modificados: propriedades e aplicações em alimentos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 37, n. (supl.), p. 101-106, 2003.
 28. SMITH, R. J. Characterization and analysis of starches. In: WHISTLER, R. L.; PASCHALL, E. F. **Starch: Chemistry and Technology.** New York: Academic Press, v. 2, p. 569-635, 1967.
 29. SOLUÇÕES estruturais e uso de amidos em produtos industrializados. Disponível em: [http://www.foodstarch.com/products_services/pdf/solutions.pdf]. Acesso em: 15/02/03.
 30. TAKIZAWA, F. F. et al. Characterization of tropical starches modified with potassium permanganate and lactic acid. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 47, n. 6, p. 921-931, 2004.
 31. THOMAS, D. J.; ATWELL, W. A. **Starches.** Minnesota: Eagan Press. 91 p.
 32. VATANASUCHART, N. et al. Molecular properties of cassava starch modified with different UV irradiations to enhance baking expansion. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, n. 1, p. 80-87, 2005.
 33. VILPOUX, O. Amidos adaptados ao uso nas indústrias de alimentos. **Fax/Jornal CERAT/UNESP**, Botucatu, n. 70, p. 1-2, 1998.
 34. WANG, Y.; WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, n. 3, p. 207-217, 2002.
 35. WURZBURG, O. B. **Modified starches: properties and uses.** Boca Raton: CRC Press, 1986. 277 p.
 36. ZHU, Q. et al. Structural characterization of oxidized potato starch. **Carbohydrate Research**, v. 309, n. 2, p. 213-218, 1998.