

Estudo da gelatinização do amido modificado de mandioca: potencial matéria-prima para a indústria papeleira

Polyanna Silveira Hornung¹

Simone Rosa da Silveira Lazzarotto²

Egon Schnitzler³

Marcelo Lazzarotto⁴

A cultura da mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) originou-se no continente americano, possivelmente no Brasil, na região amazônica fronteira com a Venezuela. Foi distribuída pelo mundo através dos negociantes portugueses, antes de 1600, que a levaram ao continente africano e depois até a África Oriental e Ásia (DEMIATE; KOTOVICZ, 2011).

Por conter alto teor de amido, a mandioca se constitui em alimento energético básico de milhões de habitantes. No Brasil, é utilizada principalmente sob a forma de farinha e outros produtos industrializados. Os estados brasileiros com maior produção de amido de mandioca estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Produção total e participação dos estados na produção nacional de amido de mandioca entre os anos de 2009 a 2011.

| Estados | 2009 | | 2010 | | 2011 | |
|--------------------|------------------|------------|------------------|------------|------------------|------------|
| | Produção (mil t) | % do total | Produção (mil t) | % do total | Produção (mil t) | % do total |
| Paraná | 413,21 | 70,9% | 413,21 | 70,9% | 365,98 | 70,5% |
| Mato Grosso do Sul | 82,45 | 14,1% | 82,45 | 14,1% | 88,53 | 17,1% |
| São Paulo | 76,27 | 13,1% | 76,27 | 13,1% | 55,38 | 10,7% |
| Santa Catarina | 6,93 | 1,2% | 6,93 | 1,2% | 6,79 | 1,3% |
| Pará | - | - | - | - | 1,65 | 0,3% |
| Bahia | - | - | - | - | 0,80 | 0,2% |
| Goiás | 5,00 | 0,9% | 5,00 | 0,9% | 0,00 | 0,0% |

Fonte: Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada da Universidade de São Paulo ESALQ/USP (2013).

¹Tecnóloga de Alimentos, Doutoranda em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, polyannasilveira@yahoo.com.br

²Farmacêutica, mestranda em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, simolazzarotto@gmail.com

³Químico, Farmacêutico, Doutor, Professor da Universidade Estadual de Ponta Grossa, egons@uepg.br

⁴Químico, Doutor, Pesquisador da Embrapa Florestas, marcelo.lazzarotto@embrapa.br

O uso do amido pela indústria vem crescendo, principalmente nos setores alimentícios, têxteis, farmacêuticos, de papel e celulose, de calçados, de tintas, petrolífero e para a produção de álcool como combustível e adição em bebidas e perfumarias, como pode ser observado na Figura 1.

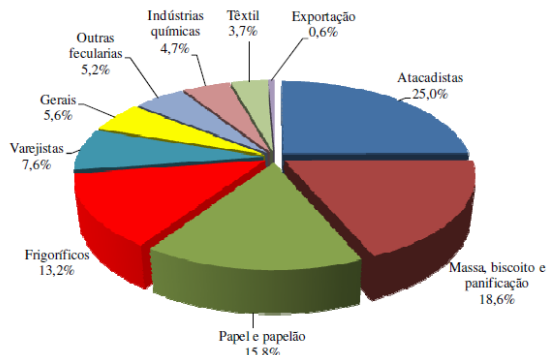


Figura 1. Segmentação do mercado de amido de mandioca nos diferentes setores industriais brasileiros no ano de 2013. Fonte: Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada da Universidade de São Paulo ESALQ/USP (2013).

O amido, principal componente de reserva nas plantas superiores, é considerado um polissacarídeo constituído por unidades de D-glicose unidas por ligações α -1,4. Ele está presente em todos os tecidos vegetais, tais como folhas, frutos, sementes e raízes (MATSUGUMA et al., 2009). O amido apresenta-se em pequenos conglomerados individuais denominados grânulos, de tamanho variável, composto pelas macromoléculas de amilose e amilopectina. Entre outras funções, o amido pode facilitar o processamento, servir como espessante, fornecer sólidos em suspensão, ser ligante e estabilizante.

As modificações aplicadas ao amido nativo geram produtos amiláceos com propriedades específicas para sua utilização em diversos processos, aumentando sua valorização e seu uso. Durante a oxidação ocorre a quebra das ligações D – glicana α -1,4 e D – glicana α -1,6 (SOROKIN et al., 2004). A oxidação do amido dá origem a uma pasta clara, fluida e adesiva, que não forma um gel rígido ao resfriar, mas retém sua natureza adesiva e fluidez. Amidos oxidados são amplamente usados na indústria papelreira para dar corpo ao papel, aumentar resistência a dobras e melhorar a aparência. A goma de amido é usada em sacos comuns de

papel, papéis laminados, ondulados e caixas de papelão (BEL et al., 2013).

O amido de mandioca oxidado é preferencialmente utilizado pela indústria papelreira por apresentar propriedades de alto valor como a diminuição da temperatura para atingir o ponto de viscosidade e gelatinização do adesivo de amido, acarretando em economia de energia e velocidade no processo e a baixa tendência à retrogradação, aumentando a vida útil do adesivo e evitando falhas e descolamentos (AMIDOS..., 2009; BEL et al., 2013).

Através das modificações químicas, entre elas a oxidação, obtém-se amidos de ampla variedade de aplicação, pois as modificações adaptam os amidos para resistirem ao processamento e ao mesmo tempo aumentarem a eficiência nos processos produtivos. Um exemplo disto está na própria indústria de papel, que raramente utiliza amidos nativos por causa de suas características limitadas de aplicação (AMIDOS..., 2009; BECERRA; ODERMATT, 2014; SANTI, 2011).

Segundo Be Miller (1997), utiliza-se o termo “gelatinização” para descrever a expansão e hidratação dos grânulos de amido quando estes são aquecidos na presença de água. Este processo pode ser descrito como a fusão dos cristalitos de amido, os quais podem ser comprovados por análises termodinâmicas. A gelatinização pode ser quantificada através da calorimetria exploratória diferencial (DSC - Differential Scanning Calorimetry) (GARCIA et al., 1997).

As análises de DSC, quando aplicadas ao amido, fornecem medidas quantitativas do fluxo de calor associado à gelatinização. Em seu estudo sobre as estruturas e fases de transição do amido em sistemas alimentares, Biliaderis et al. (1991), mencionam que a ocorrência da gelatinização depende da quantidade de água no sistema, influenciando assim a curva DSC. Então, quanto mais água no sistema, menor é a temperatura do evento e mais definida é a curva.

Por definição, a análise térmica é um termo que compreende um grupo de técnicas que permitem monitorar uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, em função do tempo ou temperatura, sob uma atmosfera específica e uma programação controlada de temperatura (SCHNITZLER et al., 2004). No DSC é registrada a diferença de energia fornecida à amostra e a um material de referência em função da temperatura (ROUQUEROL et al., 2008).

O objetivo deste trabalho é estudar as alterações geradas na propriedade de gelatinização de amidos de mandioca, não modificado e modificado através da ação combinada da luz ultravioleta (UV) com diferentes concentrações de solução de hipoclorito de sódio (NaClO).

Utilizou-se 200 g de amostra comercial de amido de mandioca. O material foi fracionado em quatro porções de 50 g. Uma porção foi mantida inalterada, para comparação de resultados, sendo codificada como amostra (N). As demais amostras, codificadas como amostras (1), (2) e (3), foram modificadas com solução de NaClO 0,1; 0,2 e 0,5 mol.L⁻¹, respectivamente, sendo expostas simultaneamente à luz UV ($\lambda = 256$ nm) sob agitação constante. O aparato usado nos processos de modificação pode ser ilustrado pela Figura 2. O pH das amostras foi neutralizado com posterior lavagem e eliminação do reagente. As amostras foram secas em estufa a 35 °C por 24 s, e acondicionadas em dessecador até o momento da realização das análises.

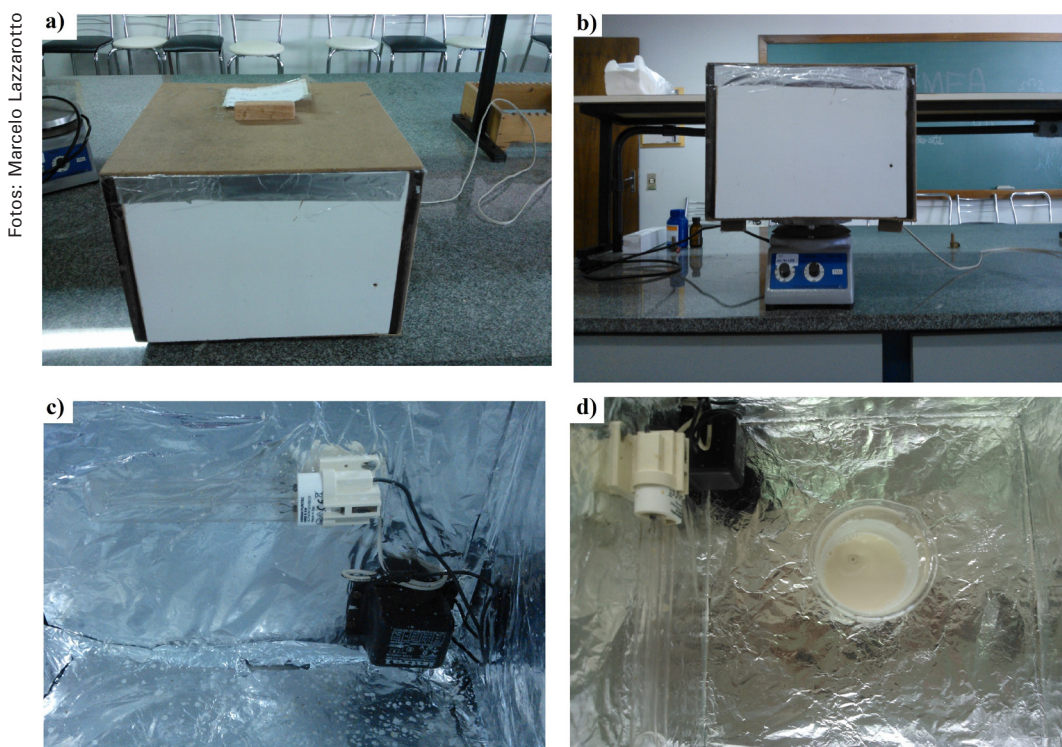


Figura 2. Representação da caixa de luz ultravioleta utilizada no procedimento de modificação: a) Caixa da luz UV; b) Caixa da luz UV acoplada ao agitador magnético; c) Lâmpada UV fixada à parede interna da caixa; d) Disposição da amostra no interior da caixa de luz UV com a rotação magnética em movimento.

As curvas DSC foram obtidas no equipamento DSC-Q200 (TA Instruments), como pode ser observado na Figura 3. Em uma amostra de 2,5 mg de amido foi adicionada água deionizada em uma proporção de 4:1 (água:amido).

A mistura foi mantida em repouso durante 60 minutos, a fim de equilibrar o teor de umidade. As análises foram registradas sob um fluxo de ar sintético de 50 m.min⁻¹ e razão de aquecimento de 10°. min⁻¹. A curva foi

realizada em temperatura inicial de 30 °C até atingir 100 °C. Os cadinhos de alumínio foram hermeticamente fechados. O instrumento foi previamente calibrado com índio de alto grau de pureza (99,99%), $p_f = 156,6$ °C, $\Delta H = 28,56$ J.g⁻¹ (COLMAN et al., 2014).

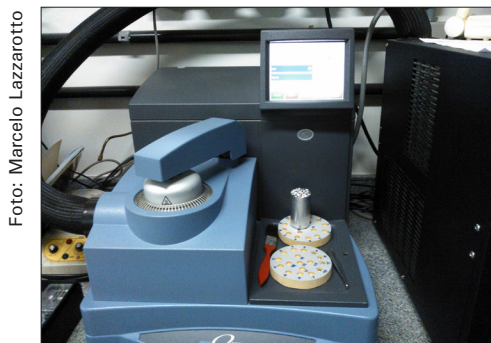


Foto: Marcelo Lazzarotto

Figura 3. Equipamento DSC-Q200 (TA Instruments) instalado no laboratório de Análises Térmicas da UEPG.

As análises foram realizadas em triplicata. A análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey, foram utilizados para comparar as médias das amostras ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

As análises de DSC dos amidos modificados e *in natura* apresentaram propriedades de gelatinização diferentes. Os perfis das curvas de DSC obtidas para o estudo da propriedade de gelatinização estão apresentados na Figura 4. Os diferentes perfis das curvas apresentadas pelas amostras modificadas, em relação ao perfil de curva da amostra *in natura* (N), demonstram que o processo utilizado foi efetivo para a modificação da característica estudada. Modificação esta que pode ser visualizada melhor através dos resultados calculados a partir das curvas de gelatinização apresentados na Tabela 2.

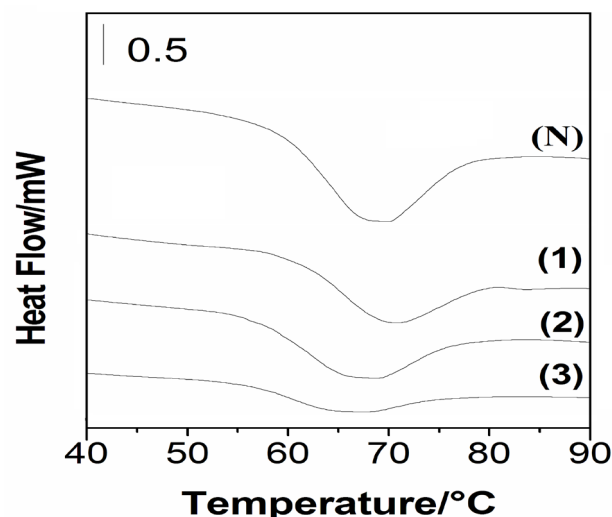


Figura 4. Curvas DSC de gelatinização: (N) amido comercial mandioca; (1, 2, 3) amido de mandioca comercial tratado com exposição de 1 hora em luz UV ($\lambda = 256$ nm) e soluções de NaClO 0,1; 0,2 e 0,3 mol L⁻¹, respectivamente.

Verificam-se diferentes temperaturas para todos os parâmetros obtidos pelo DSC (Tabela 2) que podem conferir diferentes aplicações destes amidos em processos industriais em que tais parâmetros sejam requeridos, entre os quais se destaca a indústria de papel, pois estes amidos produzem suspensões que podem ser usadas como dispersantes capazes de formar filmes uniformes, os quais selam os poros e proporcionam melhor impressão (SILVA et al., 2008). Os grupos de hidroxilas polares da molécula de amido possuem atração pelas hidroxilas das fibras celulósicas do papel, ocorrendo a ligação fibra-amido-fibra, que é mais forte do que a ligação fibra-fibra, aumentando desta maneira a resistência da folha de papel. Os amidos modificados agem mais fortemente do que os amidos não modificados (BECERRA; ODERMATT, 2014; BEL et al., 2013). Esta oxidação origina uma

Tabela 2. Resultados de DSC de gelatinização.

| Amostras | To (°C) | Tp (°C) | Tc (°C) | ΔH_{gel} (J g ⁻¹) |
|----------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| (N) | 59,31 ± 0,07 ^c | 68,32 ± 0,02 ^b | 70,58 ± 0,01 ^{bc} | 11,01 ± 0,49 ^{ab} |
| (1) | 61,69 ± 0,07 ^a | 69,99 ± 0,03 ^a | 79,05 ± 0,65 ^a | 6,68 ± 0,53 ^c |
| (2) | 57,28 ± 0,08 ^b | 66,58 ± 0,09 ^c | 69,42 ± 0,07 ^{bc} | 7,09 ± 0,40 ^c |
| (3) | 56,70 ± 0,53 ^b | 65,69 ± 0,90 ^d | 68,77 ± 0,60 ^{bc} | 5,69 ± 0,73 ^c |

(N) amido comercial mandioca; (1, 2, 3) amido de mandioca comercial tratado com exposição de 1 hora em luz UV ($\lambda = 256$ nm) e soluções de NaClO 0,1; 0,2 e 0,3 mol L⁻¹, respectivamente. (*) To: "onset" temperatura inicial, Tp: temperatura de pico, Tc: "endset" temperatura de conclusão, ΔH_{gel} : entalpia de gelatinização, (**) Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

pasta branca, fluida e adesiva, que não forma gel rígido após o resfriamento.

As temperaturas de gelatinização, T_o e T_p , reduziram para as amostras (2) e (3) em relação à amostra (N), possivelmente devido à degradação das cadeias da molécula durante a modificação. Os tamanhos dos grânulos também podem interferir nas temperaturas de gelatinização. Já o aumento destas temperaturas, como o que ocorreu para a amostra (1), pode ser atribuído à hidrólise da amilose que desestabiliza a amilopectina, aumentando o intumescimento dos grânulos (WANG; WANG, 2003).

Alguns autores procuram explicar o que ocorre segundo a proporção de amilose e amilopectina. A amilopectina tem um papel principal na cristalinidade dos grânulos de amido, o que fornece estabilidade estrutural aos grânulos e maior resistência à gelatinização. Já o conteúdo de amilose diminui o ponto de fusão das regiões cristalinas e a energia para iniciar a gelatinização (T_o). As longas cadeias de amilopectina requerem uma maior temperatura, para se dissociarem completamente, do que para cadeias mais curtas da amilose (SINGH et al., 2006).

A indústria papelreira busca por amidos que tenham baixas temperaturas ao que se referem às temperaturas "onset" (T_o), que é a temperatura inicial de gelatinização, e para a entalpia de gelatinização, que é a energia necessária para que ocorra a gelatinização, ou seja, para a formação de gel/pasta de amido, utilizada como adesivo na formação do papelão (BECERRA; ODERMATT, 2014; BEL et al., 2013). As diminuições dos custos energéticos, provenientes das duas propriedades descritas acima, conferem economia à indústria papelreira. Este fato é mais bem observado nos amidos modificados em relação ao amido não modificado.

Segundo Beninca et al. (2013), no estudo sobre a modificação de diferentes amidos nativos com soluções de NaClO, a diminuição da entalpia de gelatinização pode ser atribuída à cisão das ligações glicosídicas durante os processos de modificação química.

Conclusões

Comparando-se os resultados obtidos pelas amostras modificadas, em relação à amostra in natura (N), observa-se a diminuição da entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}).

A ação simultânea da oxidação proporcionada pelo NaClO com a luz ultravioleta, apresentou maior influência na gelatinização do amido de mandioca comercial. Os valores de ΔH_{gel} para o amido modificado apresentados neste trabalho são menores, quando comparados com dados observados na literatura. Estes resultados podem ampliar sua usabilidade e conferir maior valor agregado à matéria-prima.

Referências

- AMIDOS: Fontes, Estruturas e Propriedades Funcionais. **Aditivos e Ingredientes**, São Paulo, n. 63, p. 26-37, jul./ago. 2009. Disponível em: <http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/124.pdf>. Acesso em: 10 de junho de 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE AMIDO DE MANDIOCA. **Produção brasileira de amido de mandioca**. Paranaváí, 2009.
- BECERRA, V.; ODERMATT, J. Direct determination of cationic starches in paper samples using analytical pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 348-354, 2014.
- BEL, D. R.; CHAGAS, R.; AGUIAR, F. E. C. Importância da qualidade do adesivo na produção de corrugado. In: CONGRESSO DA ABTCP, 46., 2013. [Palestras]. São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2013. Disponível em: <http://www.abtcpblog.org.br/blog99/CONGRESSO/2013_10_09_ST_papel/07_Donizete_Aparecido_Cargill.pdf>. Acesso em: 10 de abril de 2014.
- BE MILLER, J. N. Starch modification: challenges and prospects. **Starch/Stärke**, v. 49, p. 31-127, 1997.
- BENINCA, C.; COLMAN, T. A. D.; LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; BANNACH, G.; SCHNITZLER, E. The thermal, rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 552, p. 65– 69, 2013.
- BILIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food constituents. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, Ottawa, v. 69, p. 60-78, 1991.

COLMAN, T. A. D.; DEMIATE, I.M.; SCHNITZLER, E. The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 115, p. 2245-2252 2014.

DEMIATE, I. M.; KOTOVICZ, V. Cassava starch in the Brazilian food industry. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 31, p. 388-397, 2011.

GARCIA, V.; COLONNA, P.; BOUCHET, B.; GALLANT, D. J. Structural changes of cassava starch granules after heating at intermediate water contents. **Starch/Stärke**, v. 49, p. 171-179, 1997.

MATSUGUMA, L. S.; LACERDA, L. G.; SCHNITZLER, E.; FILHO, M. A. S. C.; FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M. Characterization of Native and Oxidized Starches of Two Varieties of Peruvian Carrot (*Arracacia xanthorrhiza*, B.) From Two Production Areas of Paraná State, Brazil. **Brazilian Archives Biology and Technology**, Curitiba, v. 52, p. 701-713, 2009.

ROUQUEROL, J.; WADSÖ, I.; LOVER, T. S.; HAINES, P. J. Developments in Nomenclature. In: GALLAGHER, P.; BROWN, M. (Ed.). **Handbook of thermal analysis & calorimetry: recent advances, techniques and applications**. 2008.

SAMPAIO, A. O.; FERREIRA FILHO, J.; ALMEIDA, P. A. de. Cultivo consorciado de mandioca para alimentação animal. **Revista Brasileira de Mandioca**, Cruz das Almas, v. 13, p. 89-98, 1994.

SANTI, T. Cargill aposta no mercado de amidos especiais. **Revista o Papel**, São Paulo, SP, p. 30-31, ago. 2011.

SCHNITZLER, E.; KOBELNIK, M.; SOTELO, G. F. C.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Thermoanalytical study of purine derivatives compounds. **Eclética Química**, Araraquara, v. 29, p. 71-78, 2004.

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**, Campinas, v. 28, p. 66-77, 2008.

SINGH, N.; KAUR, L.; SANDHU, K. S.; KAUR, J.; NISHINARI, K. Relationships between physicochemical, morphological, thermal, rheological properties of rice starches. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 20, p. 532-542, 2006.

SOROKIN, A. B.; KACHKAROVA-SOROKINA, S. L.; DONZÉ, C.; PINEL, C.; PGALLEZOT, P. From native starch to hydrophilic and hydrophobic products: a catalytic approach. **Topics in Catalysis**, v. 27, p. 67-76, 2004.

WANG, Y.; WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 52, p. 207-215, 2003.

Comunicado Técnico, 344

Embrapa Florestas
Endereço: Estrada da Ribeira Km 111, CP 319
Colombo, PR, CEP 83411-000
Fone / Fax: (0**) 41 3675-5600
www.embrapa.br/florestas
www.embrapa.br/fale-conosco/sac/

1ª edição
Versão eletrônica (2014)

Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
PÁTRIA EDUCADORA

Comitê de Publicações

Presidente: *Patrícia Póvoa de Mattos*
Secretária-Executiva: *Elisabete Marques Oaida*
Membros: *Alvaro Figueredo dos Santos, Claudia Maria Branco de Freitas Maia, Elenice Fritzsos, Guilherme Schnell e Schuhli, Jorge Ribaski, Luis Claudio Maranhão Froufe, Maria Izabel Radomski, Susete do Rocio Chiarello Pentead*

Expediente

Supervisão editorial: *Patrícia Póvoa de Mattos*
Revisão de texto: *Patrícia Póvoa de Mattos*
Normalização bibliográfica: *Francisca Rasche*
Editoração eletrônica: *Rafaele Crisostomo Pereira*