

MODIFICAÇÃO DE AMIDO DE MANDIOCA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E ÁCIDO LÁTICO EM DIFERENTES PROCESSOS DE SECAGEM

Modification of cassava starch with hydrogen peroxide and lactic acid in different drying processes

Thaís Paes Rodrigues dos SANTOS¹

Cláudio CABELLO²

RESUMO

O amido de mandioca oxidado tem ampla utilização industrial em diversos setores, sendo os principais, têxtil e papelaria, e mais recentemente pela indústria de alimentos, devido a suas características, como a propriedade de expansão ao forneamento. Este trabalho teve como objetivo desenvolver a modificação do amido de mandioca através da reação com peróxido de hidrogênio e ácido lático, com dois diferentes tipos de secagem, exposto ao sol e em estufa de circulação, a fim de desenvolver a expansão com aumento de grupos carboxilas e avaliar diferenças entre os tipos de secagem e compará-los com amido Expandex® e pré-gelatinizado. Os resultados obtidos indicaram aumento no índice de expansão do amido modificado seco ao sol, porém os resultados obtidos do teor de grupos carboxílicos não indicaram relação do mesmo com os seus índices de expansão.

Palavras chave: propriedade de expansão, grupos carboxilas, característica.

SUMMARY

The oxidized cassava starch is widely used in various industrial sectors, the major textile, paper and more recently by the food industry due to its characteristics, such as expansion property to baking. This study aimed to develop a modification of cassava starch by reaction with hydrogen peroxide and lactic acid, with two different types of drying, in the sun and in oven dried, in order to develop the expansion with increase of carboxyl groups and to evaluate differences between the types of drying and compare them with Expandex® starch and pre-gelatinized. The results indicated an increase in the rate of expansion of the modified starch dry in the sun, however the results of the content carboxylic groups haven't indicated the relationship with their rate expansion.

Keywords: expansion property, carboxyl groups, characteristics.

¹ Aluna de Mestrado Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Botucatu, SP, Brasil, Telefone: 014-3815 - 9050 Caixa Postal 237, CEP 18603-970 – Botucatu-SP

² CERAT/UNESP, Rua José Barbosa de Barros, 1780. CEP: 18610-307. Botucatu-SP. E-mail: dircerat@fca.unesp.br

INTRODUÇÃO

Amido oxidado é amplamente utilizado em diversos ramos da indústria, principalmente, têxtil e papelaria, onde é utilizado para engomagem e acabamento, respectivamente, porém sua utilização em indústrias de alimentos vem aumentando. Características como, baixa viscosidade, alta estabilidade, claridade da pasta e formação de filmes são de grande interesse pela indústria de alimentos para o desenvolvimento de alimentos nas áreas de congelados, confeitaria, gomas e doces, pois pode melhorar a textura, aparência, umidade, consistência e estabilidade no armazenamento (*shelf-life*) dos mesmos.

Segundo Dias (2001) a oxidação de amido implica na transformação dos radicais hidroxilas, localizados nos carbonos C-6, C-3, C-2 e C-4 (radical terminação não redutor) da unidade glicopiranosil, em radicais carboxila, carbonílico (C=O) e aldeído e dos radicais aldeído (C-1) do terminal redutor do amido em radical carboxila.

Embora o ácido láctico esteja presente nos amidos fermentados, na concentração de cerca de 1%, quando modificados quimicamente necessita-se de maiores concentrações do mesmo para se obter altos índices de expansão. A utilização desse ácido é bastante estudada, pois é um ácido orgânico com propriedade GRAS (Geralmente reconhecido como seguro), podendo ser utilizado em alimentos, já o uso de peróxido de hidrogênio é restrito, podendo ser utilizados em pequenas quantidades.

Plata-Oviedo (1991) estudando modificações do amido de mandioca através

de ácidos orgânicos e ácido clorídrico, bem como, a forma que é realizada a secagem do produto, verificou que o tipo do ácido e a forma como é executada a secagem interferem nas características físico-químicas do amido de mandioca.

O amido fermentado de mandioca e o amido de mandioca tratado com ácidos orgânicos apresentam propriedade de expansão quando secos ao sol ou com lâmpadas de luz ultravioleta, sugerindo que a propriedade de expansão resulta de alguma modificação do amido causada pela luz ultravioleta (do sol ou das lâmpadas) na presença de ácidos orgânicos (DIAS, 2001).

Estudos com modificação de amido com ácidos e oxidantes visando o desenvolvimento da propriedade de expansão pela introdução de grupos carboxilas foram realizados por Demiate et. al (2000). Amostras foram tratadas com permanganato de potássio e ácido láctico obtendo resultado de expansão de 17mL g^{-1} e $2,03\text{g Kg}^{-1}$ de grupos carboxílicos, quando tratadas com sulfato ferroso seguido de peróxido de hidrogênio e ácido láctico a expansão obtida foi de 10mL g^{-1} , ambos com secagem em estufa. Quando comparadas amostras modificadas pela imersão apenas em ácido láctico a 1% por 4h, as amostras secas ao sol desenvolveram maior poder de expansão de que as secas em estufas, $10,6$ e $3,2\text{ mL g}^{-1}$, respectivamente, sendo que o teor de grupos carboxílicos se manteve em $1,35\text{g Kg}^{-1}$.

Ensaio de Martinez - Bustos (2007) realizados com peróxido de hidrogênio e ácido láctico levaram ao aumento do teor de

grupos carboxílicos do amido de mandioca, de 2,16 para 2,62g Kg⁻¹.

Amido de mandioca fermentado, polvilho azedo, é de grande interesse pela indústria de alimento devido sua propriedade de se expandir durante o forneamento. Por esse motivo, existem vários estudos para o desenvolvimento de um amido modificado com essas características com a intenção de substituir o processo de produção do polvilho azedo, o qual despense alto custo com mão de obra e problemas com contaminação física e química.

O amido pré-gelatinizado preparado por aquecimento com agitação contínua em um mínimo de água, suficiente para garantir a geleificação do amido, é utilizado em alimentos de conveniência como pudins instantâneos (CEREDA, 2003).

O objetivo desse trabalho foi desenvolver um amido de mandioca modificado através da acidificação com ácido láctico seguido de oxidação com peróxido de hidrogênio com secagem ao sol e a estufa de circulação, a fim de desenvolver a propriedade de expansão com a introdução de grupos carboxilas e verificar diferenças entre o tipo de secagem e compará-los com amido fermentado e pré-gelatinizado.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

A modificação e as análises foram realizadas no laboratório do CERAT/UNESP Botucatu. Para a modificação foi utilizado amido de mandioca nativo doado pela indústria Halotec e para as análises foram

utilizados materiais e equipamentos já disponíveis no laboratório.

Para a comparação com os amidos modificados em laboratório foram utilizados amido Expandex®, da indústria Corn Products do Brasil, e amido Pré-gelatinizado.

Modificação do amido de mandioca

O processo de oxidação foi realizado de acordo com Martinez-Bustos et. al (2007). O amido foi suspenso em água na proporção de 800g L⁻¹ em um Becker e constantemente agitado a 35°C. O pH da solução foi ajustado para 4.0 por adição lenta de ácido láctico (85%). Peróxido de hidrogênio (1g Kg⁻¹ de amido) foi então adicionado à solução e a mesma foi constantemente agitada por 8 h com o pH mantido a 4.0. Em seguida, a solução foi centrifugada para a recuperação do amido, o qual foi lavado com 500mL água destilada, centrifugado novamente, dividido em duas partes iguais, sendo uma parte seco em estufa de circulação de ar a 45°C por 22h (Amido seco em estufa de circulação - AE) e a outra parte seca ao sol (Amido seco ao sol - AS). Após a secagem os amidos foram moídos em almofariz e a acondicionados em recipientes identificados.

Poder de Expansão

Para verificar a propriedade de expansão do amido modificado foi analisado o volume específico utilizando a metodologia desenvolvida Cereda (1983), através do transbordamento de pãoço. Foram pesados 50g de amido nativo ou modificado e colocados sobre amostra aproximadamente 40 mL de água fervente. A massa foi

modelada, testando-se a consistência nas mãos até tornar-se homogênea e macia suficiente para ser moldada. Caso permanesse dura e quebradiça, um pouco mais de água fervente era adicionado até obter-se a consistência ideal. Com a massa modelada foram confeccionados seis biscoitos redondos. Foram distribuídos em assadeira e levados ao forno elétrico termoestatizado à temperatura de 200°C, por 25 minutos. Os volumes dos biscoitos foram determinados pelo método de deslocamento de sementes de painço. Depois de frios os biscoitos foram pesados, para determinação do volume foi usado um Becker de 2000 mL completado de semente de painço, em seguida retirou-se parte das sementes e colocados os biscoitos e recoberto pelas sementes até completar o volume. O volume transbordado foi medido em proveta, obtendo-se por cálculo do volume específico (expansão), expresso em mL g⁻¹ calculado pela relação entre o volume (mL) e o peso (g) de cada biscoito. A expansão das amostras foi comparada aos índices de expansão estabelecidos por NUNES & CEREDA (1994) para classificar o polvilho

azedo em pequeno ($\leq 5,0\text{mL g}^{-1}$), médio (de 5,0 a 10mL g⁻¹) e grande ($\geq 10,0\text{mL g}^{-1}$).

Determinação de grupos carboxílicos

A concentração de grupos carboxílicos foi determinada pela metodologia modificada Kuakpetoon e Wang (2001), onde uma amostra de 2 gramas de amido modificado foi diluída em 25 mL de 0,1 N de HCl e mantida sob agitação por 30 minutos num agitador magnético. A suspensão foi centrifugada e em seguida lavada com 400 mL de água destilada. O amido depositado foi transferido para um Becker e o volume ajustado a 300 mL com água destilada, em seguida foi aquecida em banho de água a 100°C com agitação constante até completa gelatinização. A dispersão de amido gelatinizado foi elevada a 450mL com água destilada e titulada com solução padrão de 0,01N de NaOH, utilizando fenolftaleína como indicador, até pH 8.3. A amostra em branco foi realizada com a mesma quantidade de amido e seguindo o mesmo procedimento a partir da diluição em 300 mL de água destilada. Os grupos carboxílicos foram calculados como:

Equação 1 - Equação do cálculo da porcentagem de grupos carboxila.

$$\text{Porcentagem de carboxila} = \frac{(\text{Amostra titulada}) \text{ mL} \times \text{Normalidade alcalina} \times 0,0045 \times 100}{\text{Amostra de amido [p.s.(g)]}}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da análise de poder de expansão e do teor de grupos carboxílicos do amido de mandioca modificado seco ao sol e em estufa são mostrados na tabela a seguir, obtidos da repetição de três análises.

Os índices de expansão do amido de mandioca modificado seco ao sol foram próximo dos resultados obtidos pelo Expandex®, sendo classificados como médios, segundo a classificação de Índice de Expansão citado por Nunes e Cereda (1994).

Tabela 1. Resultados das análises do Teor de Carboxila e Índice de Expansão dos amidos.

| Amido | Teor de Carboxila (g kg ⁻¹) | Índice de Expansão (mL g ⁻¹) |
|--------------|--|---|
| Expandex | 1,456 | 7,74 |
| Amido (AE) | 1,600 | 4,70 |
| Amido (AS) | 1,835 | 7,56 |
| Pré Gel (PG) | 2,004 | 2,64 |

Os biscoitos confeccionados com os amidos modificados (Fig. 1) se diferenciaram do amido Expandex® (Fig. 2) na sua estrutura física. A expansão desenvolveu quebra na superfície dos biscoitos e bolhas maiores, evidenciando que houve modificação na estrutura do amido quando comparados com os dados observados Silva et. al (2008), que modificaram amido de mandioca com permanganato de potássio seguido de ácido láctico. Os biscoitos do Expandex® não obtiveram esta aparência, sendo mais homogêneos, já os biscoitos do amido pré-gelatinizados (Fig. 3) apresentaram uma estrutura granular em sua superfície e sua expansão foi semelhante ao

do amido modificado seco em estufa de circulação de ar.

Quando comparados os amidos de mandioca modificados percebe-se que sua estrutura física se mostrou a mesma, com quebra em sua superfície, provavelmente, devido ao processo de oxidação do amido. Porém, o amido seco ao sol desenvolveu maior poder de expansão, confirmando o que Plata-Oviedo (1998) menciona em seu trabalho, que a reação de oxidação promovida pela ação de luz ultravioleta do sol sobre o amido durante a secagem seria um dos fenômenos responsáveis pelo desenvolvimento da propriedade de expansão.



Figura 1. Imagem dos biscoitos de amidos modificados, amido seco à estufa a esquerda e amido seco ao sol à direita.



Figura 2. Imagem dos biscoitos do amido Expandex®.

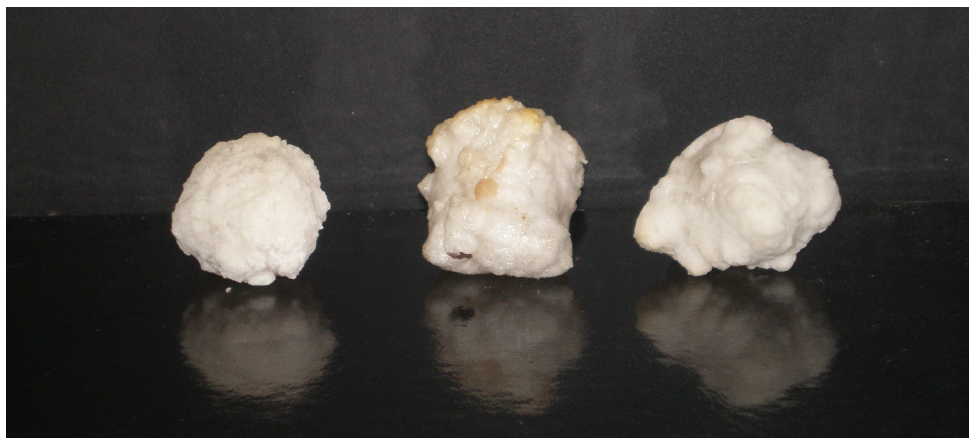


Figura 3. Imagem dos biscoitos do amido pré-gelatinizado.

Estudos de amido de mandioca tratado apenas com imersão de ácido láctico a 1%, seguido de secagem em estufa de circulação de ar, obtiveram índice de expansão de $3,2 \text{ mL g}^{-1}$, Demiate et. al

(2000), resultado este menor do que o obtido nesse experimento, com ácido láctico e peróxido de hidrogênio que foi de $4,7 \text{ mL g}^{-1}$.

Os resultados obtidos da análise do teor de carboxila revelam valores próximos

entre o amido Expandex® e o amido modificado seco ao sol, o que poderia estar de acordo com a literatura que correlaciona o aumento de grupos carboxílicos com o aumento do poder de expansão do amido, porém o amido pré-gelatinizado obteve resultados maiores no teor de carboxila que os demais e seu poder de expansão foi classificado como baixo.

Entretanto, os valores obtidos para o amido pré-gelatinizado foram próximos dos obtidos por Martinez - Bustos et. al (2007) que encontraram valores de 1,26 e 2,05 g Kg⁻¹ de amido (p.s.), respectivamente, em amido nativo e modificado de mandioca, com ácido láctico e peróxido de hidrogênio. Aumento no teor também foram obtidos por Demiate et. al (2000), 1,13 e 4,05 g Kg⁻¹ de amido, para amido nativo e modificado, respectivamente, tratando amido com permanganato de potássio seguido de imersão em ácido láctico a 1%.

Demiate et. al (2000), tratando amido de mandioca com sulfato ferroso seguido por peróxido de hidrogênio e ácido láctico não obtiveram teor de grupos carboxílicos, porém conseguiram expansão do amido de 10mL g⁻¹.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos do amido modificado seco ao sol alcançaram o objetivo de se assemelhar ao amido Expandex®, podendo assim, relacionar a expansão com o tipo de secagem, porém não comprova a relação entre o índice de expansão e respectiva concentração de carboxila.

REFERÊNCIAS

CEREDA, M. P. Padronização para ensaios de qualidade de fécula fermentada de mandioca (polvilho azedo): I. formulação e preparo de biscoitos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 17, n. 3, p. 287-295, 1983.

CEREDA, M. P. Tecnologias, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino americanas. In: _____. **Culturas de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. v. 3.

DEMIATE, I. M. et al. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 42, n. 2, 2000.

DIAS, A. R. G. **Efeito de oxidantes na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado e seco artificialmente**, 2001. 112f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade de Campinas, Campinas, 2001.

KUAKPETOON, D.; WANG, Y. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. **Starch**, Weinheim, v. 53, n. 5, p. 211-218, 2001.

MARTÍNEZ-BUSTOS, F.; AMAYA-LLANO, S. L.; CARBAJAL-ARTEAGA, J. A.; CHANG, Y. K.; ZAZUETA-MORALES, J. J.

Physicochemical properties of cassava, potato and jicama starches oxidised with organic acids. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 87, n. 7, p. 1207-1214, 2007.

NUNES, O. L. G. S.; CEREDA M. P. Metodologia para avaliação da qualidade de fécula fermentada de mandioca (polvilho azedo). In: **Congresso Brasileiro de Mandioca**, Salvador, 1994.

SILVA, R. M. et al. Características físico-químicas de amidos modificados com permanganato de potássio/ácido láctico e hipoclorito de sódio/ácido láctico. **Ciênc. Technol. Aliment.** [online], v. 28, n. 1, p. 66-77, 2008.

PLATA-OVIEDO, M. S. V. **Efeito do tratamento ácido nas propriedades físico-químicas e funcionais do amido de mandioca**. Campinas, 1991. 135p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

PLATA-OVIEDO, M. S. V. **Secagem do amido fermentado de mandioca: modificação química relacionada com a propriedade de expansão e características físico-químicas**. Campinas, 1998. 114p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.