



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ANNA FLAVIA DE FARIA VERONESE

**MISTURAS DE AMIDO/CARBOXIMETILCELULOSE
PROCESSADAS POR EXTRUSÃO:
PROPRIEDADES FUNCIONAIS E CARACTERÍSTICAS
MICROESTRUTURAIS**

Londrina
2017

ANNA FLAVIA DE FARIA VERONESE

**MISTURAS DE AMIDO/CARBOXIMETILCELULOSE
PROCESSADAS POR EXTRUSÃO:
PROPRIEDADES FUNCIONAIS E CARACTERÍSTICAS
MICROESTRUTURAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, nível Mestrado, da Universidade Estadual de Londrina.

Orientadora: Dra. Maria Victoria Eiras Grossmann

Coorientadora: Dra. Thaís de Souza Rocha

Londrina
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Veronese, Anna Flavia de Faria.

Misturas de amido/carboximetilcelulose processadas por extrusão : propriedades funcionais e características microestruturais / Anna Flavia de Faria Veronese. - Londrina, 2017.
50 f. : il.

Orientador: Maria Victoria Eiras Grossmann.

Coorientador: Thaís de Souza Rocha.

Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, , 2017.

Inclui bibliografia.

1. Milho-processamento - Tese. 2. Amido-tratamento térmico - Tese. 3. Gomas e resinas - Tese. 4. Processo de extrusão - Tese. I. Grossmann, Maria Victoria Eiras. II. Rocha, Thaís de Souza. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. . IV. Título.

ANNA FLAVIA DE FARIA VERONESE

**MISTURAS DE AMIDO/CARBOXIMETILCELULOSE PROCESSADAS
POR EXTRUSÃO:
PROPRIEDADES FUNCIONAIS E CARACTERÍSTICAS
MICROESTRUTURAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, nível Mestrado, da Universidade Estadual de Londrina.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Maria Victoria Eiras
Grossmann
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Coorientadora: Dra. Thaís de Souza Rocha
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Profa. Dra. Lyssa Setsuko Sakanaka
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

Profa. Dra. Adelaide del Pino Beléia
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 15 de Fevereiro de 2017.

À minha mãe Paula, exemplo de mãe, mulher e professora, que lutou muito para que eu chegasse onde cheguei.

AGRADECIMENTOS

À equipe dos Laboratórios de Alimentos que gentilmente cederam o espaço, materiais e o auxílio necessário para a realização das etapas experimentais. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

À minha orientadora, Professora Maria Victória Eiras Grossmann, que com competência, paciência, profissionalismo, dedicação, esforço e confiança, me conduziu aos caminhos certos para a concretização deste trabalho. À minha coorientadora, Professora Thaís de Souza Rocha, pela sua valiosa contribuição, toda paciência, competência e dedicação quando me desesperei.

Agradeço primeiramente à minha família, principalmente à minha mãe Paula, pelo apoio, motivação e confiança que em mim depositaram. Ao meu companheiro Douglas, quem eu escolhi para compartilhar os meus dias, que sempre me apoiou incondicionalmente, me aconselhou nas decisões mais difíceis e que me ajudou nos momentos em que mais precisei. Obrigada por estar sempre ao meu lado!

Às minhas queridas amigas que mesmo longe se propuseram a me auxiliar e trocar experiências quando precisei, ou até mesmo me fazer voltar ao caminho certo quando tudo parecia dar errado, Marcela, Maiara, Priscila, Anaisa e Rafaela. Obrigada pelos momentos de alegria e desespero que passamos juntas

Agradeço a todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da UEL, que me auxiliaram com seus conhecimentos e experiências, sem os quais não teria sido possível concretizar grande parte deste trabalho, a vocês meu respeito e admiração. À secretária do departamento, Sandra, que muito mais do que uma ótima profissional, uma apoiadora e incentivadora, nos acalmando nos momentos mais difíceis e sempre disposta a nos ajudar. Muito obrigada

VERONESE, Anna Flavia de Faria. **Misturas de amido/carboximetilcelulose processadas por extrusão:** propriedades funcionais e características microestruturais. 2017. 50f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

RESUMO

O amido nativo tem grande participação na indústria alimentícia. Entretanto, algumas de suas propriedades, tais como: instabilidade da viscosidade, retrogradação e sinérese, limitam a sua aplicação. Por isso, se fazem necessárias modificações no amido e/ou associação com outros ingredientes, como os hidrocolóides. O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da extrusão em misturas de amido de milho com diferentes concentrações (1, 5 e 10 g 100 g⁻¹) de carboximetilcelulose (CMC). Um objetivo complementar foi verificar a ocorrência de ligações cruzadas, em misturas de amido/gomas iônicas (CMC e xantana) submetidas a tratamento térmico com baixa umidade. Nos produtos obtidos foram avaliadas propriedades de pasta, índices de solubilidade e de absorção de água, propriedades térmicas e microestruturais. Na extrusão, a adição da goma não produziu efeito significativo nas propriedades térmicas, na absorção de água, nos espectros de FTIR e no índice de cristalinidade. Entretanto, a goma agiu como lubrificante durante o processamento, tornando-o menos drástico e preservando alguns grânulos de amido. Nas propriedades de pasta, o aumento da concentração da CMC gerou um aumento significativo na viscosidade. O mesmo aconteceu com a solubilidade, que passou de 14,5%, no amido sem goma, para 27,5% na amostra com 10 g 100 g⁻¹ de CMC. O tratamento térmico com baixa umidade do amido nativo com gomas iônicas produziu efeito restritivo no intumescimento dos grânulos. O efeito foi maior no caso da CMC e foi atribuído ao aumento de interações via ligações de hidrogênio. A extrusão de amido com CMC permitiu desenvolver novos ingredientes com diferentes propriedades para aplicação em alimentos instantâneos.

Palavras-chave: Amido de milho. Gomas iônicas. Propriedades de pasta. Tratamento térmico. Gelatinização.

VERONESE, Anna Flavia de Faria. **Starch/carboxymethylcellulose mixtures processed by extrusion: functional properties and microstructural characteristics.** 2017. 50p. Dissertation (Masters in Food Science) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

ABSTRACT

Native starch has a large share in the food industry. However, some of its properties, such as viscosity instability, retrogradation and syneresis, limit its application. Therefore, modifications are necessary in the starch and/or association with other ingredients, such as hydrocolloids. The objective of this work was to study the effect of extrusion on mixtures of corn starch with different concentrations (1, 5 and 10 g 100 g⁻¹) of carboxymethylcellulose (CMC). A complementary objective was to verify the occurrence of crosslinks in starch blends/ionic gums (CMC and xanthan) subjected to dry heat treatment. The obtained products were evaluated by their paste properties, solubility and water absorption indexes, thermal and microstructural properties. In the extrusion, the addition of gum had no significant effect on thermal properties, water absorption, FTIR spectra and crystallinity index. However, the gum acted as a lubricant during processing, making it less drastic and preserving some starch granules. In paste properties, the increase in CMC concentration generated a significant increase in the viscosity. The same happened with the solubility, which went from 14.5%, in starch without gum, to 27.5% in the sample with 10 g 100 g⁻¹ of CMC. Dry heat treatment of the native starch with CMC and xanthan produced a restrictive effect on the swelling of the granules. The effect was higher in the case of CMC and was attributed to increased interactions via hydrogen bonds. The extrusion of starch with CMC allowed the development of new ingredients with different properties for application in instant foods.

Keywords: Corn starch. Ionic gums. Paste properties. Heat treatment. Gelatinization.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1	AMIDO	12
2.1.1	Amido de milho	15
2.2	HIDROCOLOIDES (GOMAS)	15
2.2.	1 CMC	16
2.3	MODIFICAÇÃO DO AMIDO COM GOMAS	17
2.4	EXTRUSÃO NO PROCESSAMENTO DE AMIDO COM GOMAS	19
3	OBJETIVOS	21
3.1	OBJETIVO GERAL	21
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
4	MATERIAL E MÉTODOS	22
4.1	MATERIAL	22
4.2	MÉTODOS	22
4.2.1	Extrusão das misturas amido/goma	22
4.2.2	Índice de Absorção de Água (IAA) e Índice de Solubilidade de Água (ISA)	22
4.2.3	Propriedades Térmicas (DSC)	23
4.2.4	Propriedades de Pasta	23
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	24
4.2.6	Difração de raio-X	24
4.2.7	Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	24
4.2.8	Análise Estatística	25
4.2.9	Ensaio Complementares	25
4.2.9.1	Preparação das Amostras	25
4.2.9.2	Micrografias de luz polarizada	25

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
5.1	EFEITO DA CMC NO PROCESSAMENTO	27
5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	27
5.3	ÍNDICE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (IAA) E ÍNDICE DE SOLUBILIDADE EM ÁGUA (ISA).....	29
5.4	PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	31
5.5	PROPRIIDADE DE PASTA.....	33
5.6	DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	38
5.7	ANÁLISE DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	39
5.8	ENSAIOS COMPLEMENTARES -TRATAMENTO TÉRMICO COM BAIXA UMIDADE (DRY HEAT) APLICADO EM MISTURAS AMIDO/GOMA.....	40
5.8.1	Propriedades de pasta.....	40
5.8.2	Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	42
5.8.3	Microscopia óptica	43
6	CONCLUSÃO	45
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1 INTRODUÇÃO

O amido é um polissacarídeo empregado em vários ramos de indústrias, entre elas farmacêuticas, têxteis, químicas e, principalmente, alimentícias. É obtido a partir de diversas fontes botânicas, sendo as principais: os cereais (milho, arroz, trigo), as raízes (mandioca), tubérculos (batata) e leguminosas (ervilha, lentilha, feijão). Amidos de diferentes fontes conferem diferentes características aos produtos nos quais são adicionados, tais como textura, viscosidade, propriedades mecânicas, entre outras. Essa variação depende da relação amilose/amilopectina, reassociação das cadeias de amilose e amilopectina após a retrogradação, estrutura cristalina, formato e tamanho dos grânulos (PETERSON; FULCHER, 2001). Por exemplo, o amido de milho geralmente contém entre 25-28% de amilose, o amido de mandioca possui apenas 17% e alguns amidos não possuem amilose, sendo nomeados de “waxy” ou amido ceroso (REDDY; SEIB, 2000). Os tamanhos e formatos dos grânulos de amido variam de acordo com a fonte botânica, por exemplo, os grânulos do amido de batata possuem formatos oblongos, ovalados e cuboidais (SINGH; SINGH, 2001) enquanto o amido de araruta apresenta grânulos circulares e ovalados (LEONEL *et al*, 2001).

Na indústria de alimentos, os amidos são empregados como espessantes, formadores de filmes, retentores de umidade, estabilizantes. Por exemplo, o amido de milho é caracterizado pela sua capacidade espessante, por isso, é bastante utilizado em misturas para preparo de sopas e molhos que requerem viscosidade a quente. Não é muito indicado para produtos que necessitam de armazenamento sob refrigeração, devido ao fenômeno da sinérese, consequência da retrogradação. Desse modo, nem sempre amidos nativos conseguem atender às características exigidas para determinados tipos de alimentos e, por isso, são submetidos a processos de modificação ou são associados a outros ingredientes. Em alguns casos, são utilizadas gomas (hidrocolóides). Estas possuem algumas propriedades semelhantes às do amido (são hidrofílicas, aumentam a viscosidade) e o complementam, em outros pontos (por exemplo, melhorando a estabilidade em produtos congelados). Alguns exemplos desses hidrocolóides são agoma xantana, o alginato de sódio e a carboximetilcelulose (CMC).

Alguns trabalhos relatam que gomas iônicas (gomas que possuem uma carga iônica, como a goma xantana) podem modificar o amido quando as misturas goma/amido são tratadas por aquecimento com baixa umidade. Li *et al* (2008) testaram a modificação de amido de arroz utilizando CMC de baixa e média viscosidades,

empregando o método de aquecimento com baixa umidade (dry-heating), que consistiu na secagem da mistura amido/CMC (1% e 2% de goma) em estufa a 45°C até atingir umidade menor que 10% e aquecimento a 130 °C por 4 horas. Encontraram alterações significativas na viscosidade (aumento do pico e da viscosidade final) e aumento no tamanho dos grânulos quando utilizada CMC de baixa viscosidade (1%), e sugeriram ligações éster entre a o ácido carboxílico da CMC e as hidroxilas do amido. Quando utilizada CMC (2%) de média viscosidade, o inchamento dos grânulos foi completamente inibido, sugerindo uma alta esterificação do amido com moléculas de CMC, ocorrendo desde interações amido/goma até ligações cruzadas. Outros estudos similares foram realizados com diferentes gomas iônicas (LIM *et al.*, 2002; CHAISAWANG; SUPHANTHARIKA, 2006; SUN *et al.*, 2013)

No processamento por extrusão os materiais também são tratados com alta temperatura e baixa umidade, porém, a diferença e outro fator importante é o alto cisalhamento. A extrusão é utilizada como método de produção em larga escala nas indústrias alimentícias, por ser mais rápido e com menor custo de produção, quando comparado aos processos tradicionais. Outra vantagem importante é que a extrusão não gera efluentes, o que a torna um processo “limpo”. De acordo com Xie *et al.*, (2006), as extrusoras podem ser consideradas reatores químicos, uma vez que oferecem as condições de temperatura, cisalhamento e pressão requeridas para as modificações desejadas nas cadeias de amido.

A interação/reação entre amido e gomas que pode ocorrer durante a extrusão ainda é pouco estudada. Kuhn *et al* (1989) processaram amido de milho, por extrusão, com goma xantana, e encontraram que o amido processado com 5% de goma xantana apresentou um grande aumento da viscosidade inicial e da capacidade de absorção de água, quando comparado com uma mistura de amido extrusado adicionado posteriormente do mesmo teor de xantana. Os autores propuseram que se formaram ligações entre as cadeias de xantana e de amido, sob as condições do processo de extrusão, originando um novo tipo de hidrocolóide. Borries-Medrano, Jaime-Fonseca e Aguilar-Méndez (2016) extrusaram amido de milho e goma guar, em diferentes condições de umidade e temperatura e observaram que a goma afetou a cristalinidade e o grau de gelatinização do amido.

Não se tem conhecimento de estudos de extrusão de amido com CMC. Assim, neste trabalho, misturas de amido de milho com CMC serão processadas por extrusão e os produtos obtidos serão caracterizados quanto às suas propriedades funcionais,

reológicas, térmicas e microestruturais, com a finalidade de desenvolver novos ingredientes alimentares.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AMIDO

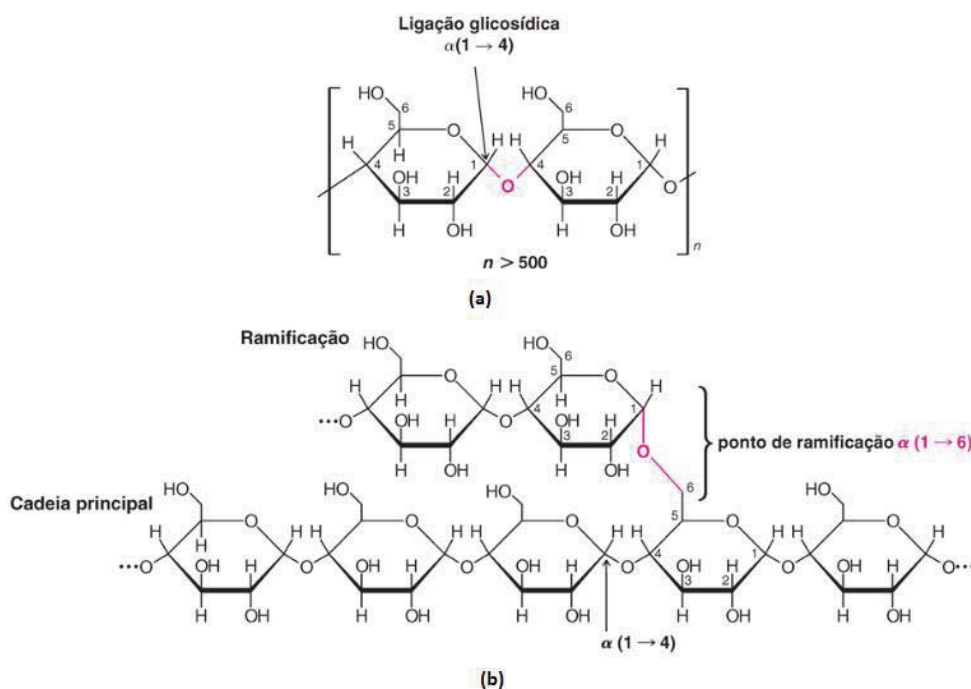
O amido é um biopolímero, classificado como homopolissacarídeo, por ser formado apenas por unidades de glicose que se apresenta na forma de grânulos, sendo utilizado como reserva energética em células vegetais.

As fontes mais importantes de amido são os cereais (40 a 90% do seu peso seco), as leguminosas (30 a 70% do seu peso seco) e as raízes e tubérculos (65 a 85% do seu peso seco) (LAJOLO & MENEZES, 2006).

O grânulo de amido é composto, basicamente, por duas moléculas: amilose e amilopectina. Assim como mostrado na Figura 1a, a amilose possui estrutura essencialmente linear e as unidades de glicose são unidas através de ligações glicosídicas α -1,4, apesar de a molécula apresentar ramificações a cada 180-320 unidades monoméricas, correspondendo a 0,3 a 0,5% das ligações entre os monômeros (BEMILLER; WHISTLER, 1996). Apesar de ser conhecida por sua estrutura linear, a amilose é geralmente apresentada na forma de hélices. Os átomos de hidrogênio ficam organizados para o interior da hélice formando, portanto, uma região hidrofóbica que pode se complexar com ácidos graxos, álcoois e iodo. A quantidade de amilose presente no grânulo de amido varia de acordo com a fonte botânica e, apesar da existência de amidos que possuem 0 até 50% de amilose, geralmente são encontradas quantidades de 20 a 30%; por exemplo, o amido de milho possui de 25 a 28% de amilose (REDDY; SEIB, 2000). Diferentes teores de amilose resultam em diferentes características funcionais.

A amilopectina (Figura 1b) é constituída de uma estrutura altamente ramificada, mantida por ligações glicosídicas α -1,4 na cadeia principal e α -1,6 nas ramificações. Suas ramificações aparecem a cada 24 a 30 unidades monoméricas e compõem entre 4 e 5 % do total das ligações entre os monômeros (LEHNINGUER, 2006, BEMILLER; WHISTLER, 1996).

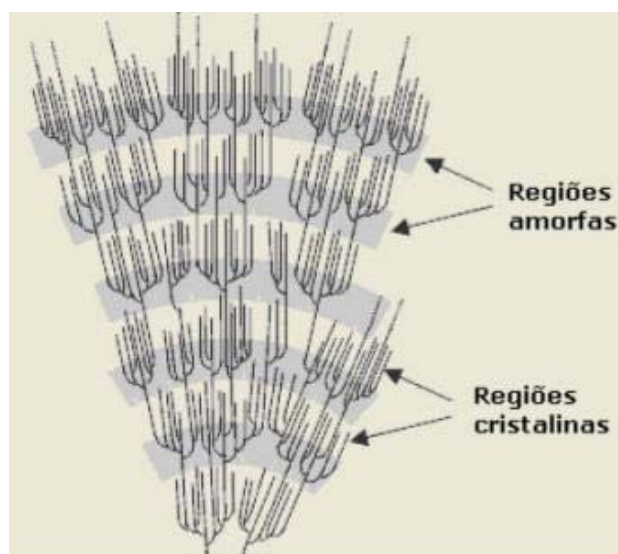
Figura 1 - Estrutura (a) Amilose e (b) Amilopectina



Fonte: SOLOMONS & FRYHLE (2012).

No grânulo de amido, essas moléculas ficam arranjadas na direção axial e se organizam paralelamente por meio de ligações de hidrogênio formando regiões cristalinas (Figura 2). (GALLANT *et al.*, 1997). Essa associação faz com o que grânulo se torne birrefringente, quando observado sob luz polarizada, apresenta uma cruz de polarização chamada Cruz de Malta (HOSENEY, 1994; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004; YONEMOTO, 2006)

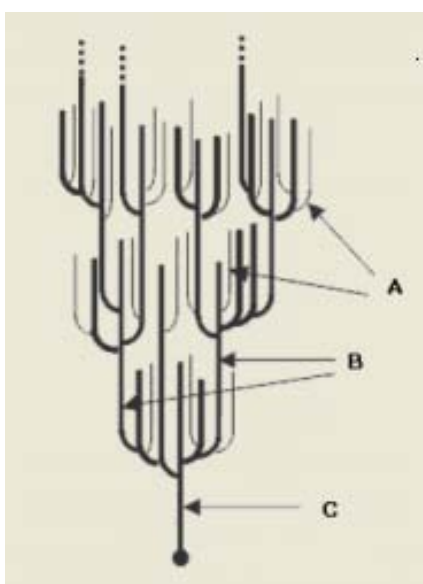
Figura 2 - Organização das regiões amorfas e cristalinas do amido



Fonte: PARKER & RING 2001 (adaptado).

As ramificações agrupadas de amilopectina ocorrem como dupla hélice e compõem as regiões cristalinas, enquanto os pontos de ramificação ficam nas áreas amorfas dos grânulos (LIU, 2005). A região amorfa é a região menos densa e mais suscetível ao ataque enzimático, além de absorver maior quantidade de água, em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização (BILIADERIS, 1991). A molécula de amilopectina contém uma cadeia principal, com um terminal redutor (cadeia C), com muitas ramificações (cadeia B), nas quais estão conectadas uma ou mais cadeias (cadeia A), representada na Figura 3 (CEREDA *et al*, 2001).

Figura 3 - Cadeia de amilopectina



Fonte: CEREDA *et al* (2001)

Além da amilose e amilopectina, existe a presença de outros constituintes no grânulo de amido como: proteínas, lipídeos e cinzas. Ainda que em baixas quantidades, a presença desses componentes pode exercer uma grande influência nas propriedades do amido (LIU, 2005). A presença de lipídeos e fósforo, por exemplo, pode alterar as características reológicas da pasta. As proteínas podem reagir durante o processamento, alterando a cor, proporcionando sabor não desejado, além de interferir na hidratação (LIU, 2005).

Em água fria, o grânulo de amido é praticamente insolúvel, apesar de ocorrer um certo inchamento que é limitado pelas regiões cristalinas. Isso se deve às ligações de hidrogênio inter e intra cadeias que mantém o grânulo unido. Na presença de água e aquecimento, as pontes de hidrogênio são, em sua maioria, desfeitas; ocorre o intumescimento irreversível do grânulo de amido, a perda da birrefringência e das

zonas cristalinas e a lixiviação da amilose (PENG et al., 2007). Nesse momento, o grânulo passa do estado ordenado para o desordenado e ocorre a gelatinização (HOOVER, 2001). Cada amido possui uma temperatura de gelatinização e é possível se determinar essa temperatura através da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (ELFSTRAND *et al*, 2004).

Após a gelatinização, quando as pastas de amido são resfriadas, as moléculas de amilose se reorganizam e se aproximam, formando novamente pontes de hidrogênio (BELLO-PÉREZ; HOSENEY, 1994). Esse processo chama-se retrogradação. Durante a armazenagem, principalmente sob refrigeração, as cadeias laterais da amilopectina também se associam, aumentando a retrogradação.

2.1.1 Amido de milho

Os amidos mais produzidos no Brasil são o de mandioca e o de milho, sendo este último amplamente utilizado na produção de xaropes de glicose e de maltose, além de também ser a principal fonte de amido nos EUA (DEAGRO, 2016).

O amido compõe cerca de 70% do grão de milho e seu grânulo possui aproximadamente 20µm de diâmetro. O formato do grânulo varia, sendo os mais próximos ao exterior do grão, poliédricos, e os mais próximos ao interior, esféricos. (HOSENEY, 1991).

O amido de milho contém, geralmente entre 25 e 28% de amilose, apresenta baixa claridade de pasta, temperatura de gelatinização na faixa de 62 a 72°C e alta tendência à retrogradação. (LINEBACK, 1984)

2.2 HIDROCOLOIDES (GOMAS)

Gomas, ou hidrocolóides, podem ser de natureza vegetal, animal, sintética ou obtidos por modificações de moléculas naturais. Por possuírem a capacidade de formação de géis, são geralmente utilizadas na indústria como aditivos para estabilização e espessamento de produtos. São, geralmente, solúveis em água e conferem uma maior viscosidade ao produto (MUNHOZ; WEBER; CHANG, 2004).

Apesar de serem utilizados em diversos ramos da indústria, grande parte desses produtos é destinada à indústria alimentícia como aditivos alimentares. Cada goma confere ao produto características específicas, determinadas para cada uso.

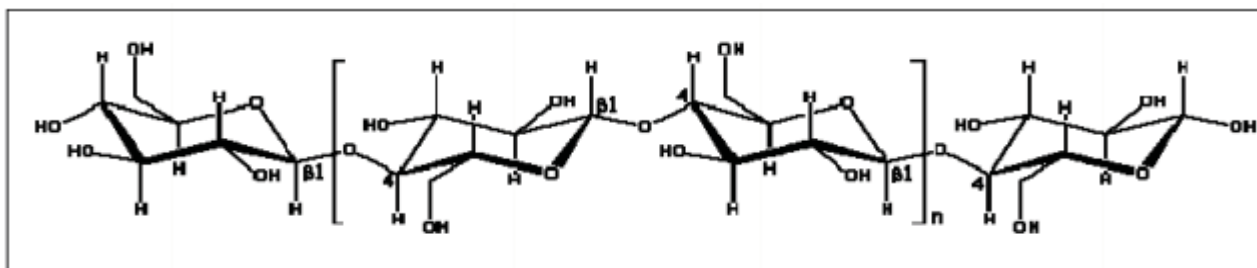
Quando empregadas juntamente com o amido, as gomas podem ter o efeito de atrasar ou diminuir a retrogradação, alterar a temperatura de gelatinização e aumentar a retenção de umidade. Isso se deve à capacidade de complexação e ou interação entre o amido (principalmente a amilose) e a goma (CHAI SAWANG; SUPHANTHARIKA, 2005; SONG et al., 2006).

De modo geral, cada goma tem um efeito diferenciado nas propriedades do amido. Essas variações se devem ao peso molecular, às estruturas das moléculas (presença ou não de grupos funcionais) e às cargas iônicas presentes em algumas gomas (PENNA, 2004; CHAI SAWANG; SUPHANTHARIKA, 2006).

2.2.1 Carboximetilcelulose

A carboximetilcelulose (CMC) é uma goma aniônica derivada da celulose geralmente produzida na forma de carboximetilcelulose de sódio ou de potássio. A celulose é um homopolissacarídeo de celobiose com estrutura rígida e insolúvel em água (Figura 4).

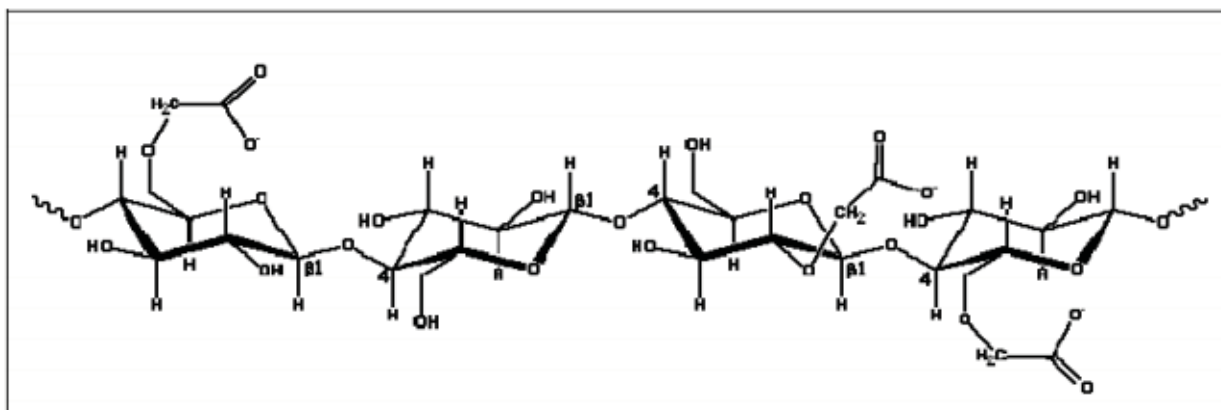
Figura 4 - Estrutura da celulose



Fonte: CHAPLIN, 2006

A partir da celulose, a CMC é obtida por reação com monocloro acetato de sódio, ou de potássio, promovendo o enxerto de grupos metilcarboxílicos na cadeia da celulose, através de ligações éter (Figura 5).

Figura 5 - Estrutura da carboximetilcelulose (CMC)



Fonte: CHAPLIN, 2006.

A substituição das hidroxilas pelas carboximetilas reduz as ligações de hidrogênio intra e inter cadeia, aumentando a flexibilidade da cadeia e a solubilização em água. A aplicação da CMC depende dos graus de pureza e de substituição (Machado, 2000). A CMC industrial possui grau de substituição (DS) geralmente variando entre 0,4 e 0,8.

2.3 MODIFICAÇÃO DO AMIDO COM GOMAS

O amido nativo possui algumas características que o impedem de passar por processamentos drásticos e atender às necessidades de determinados produtos, tais como congelados, de alta acidez ou que requerem esterilização. No amido nativo, os grânulos são praticamente insolúveis e tem baixa suscetibilidade enzimática e as pastas, geralmente, apresentam alta retrogradação e sinérese. Por esses motivos, são necessárias algumas modificações. Essas modificações podem ocorrer por processos físicos, químicos ou enzimáticos. De maneira geral, as mudanças afetam a retrogradação, a formação de gel, a estabilidade ao congelamento/descongelamento, a claridade da pasta, e a textura (SÁNCHEZ-RIVERA et al., 2005).

A modificação química é facilitada pelo grande número de hidroxilas disponíveis na molécula de amido e sua capacidade de reagir com diversos reagentes. As principais modificações são: oxidação, acetilação, esterificação, ligações cruzadas e hidrólise ácida. Em algumas dessas modificações, há o enxerto de novos grupos funcionais, por exemplo, um grupamento éter ou éster, o que confere novas características ao amido (KARIM *et al.*, 2008). Uma das modificações possíveis é conseguida através da reação com gomas iônicas que, de modo geral, modificam as

propriedades funcionais do amido. Entretanto, diferentes gomas e diferentes amidos alcançam efeitos variados nessas propriedades.

Vários estudos foram realizados para modificação do amido com gomas iônicas empregando o processo de aquecimento em estufa com baixa umidade (dry heating). Lim *et al* (2002) testaram o alginato de sódio, CMC e goma xantana na modificação de amido ceroso de milho e amido de batata. Os autores verificaram que o alginato e a CMC aumentaram a viscosidade da pasta de amido de milho ceroso, enquanto a goma xantana diminuiu o intumescimento dos grânulos. Eles também sugeriram que, dependendo da natureza da goma, a mesma pode reagir com o amido, formando ligações éster simples (enxerto) ou cruzadas, originando copolímeros.

Em um estudo com gomas iônicas (alginato de sódio, CMC e goma xantana) e amidos de batata e de milho ceroso, Lim *et al* (2003) sugeriram a combinação das gomas para se obter um maior controle da viscosidade. Estes autores verificaram que a goma xantana atuou como agente de ligações cruzadas enquanto a CMC e o alginato apenas geraram um copolímero enxertado.

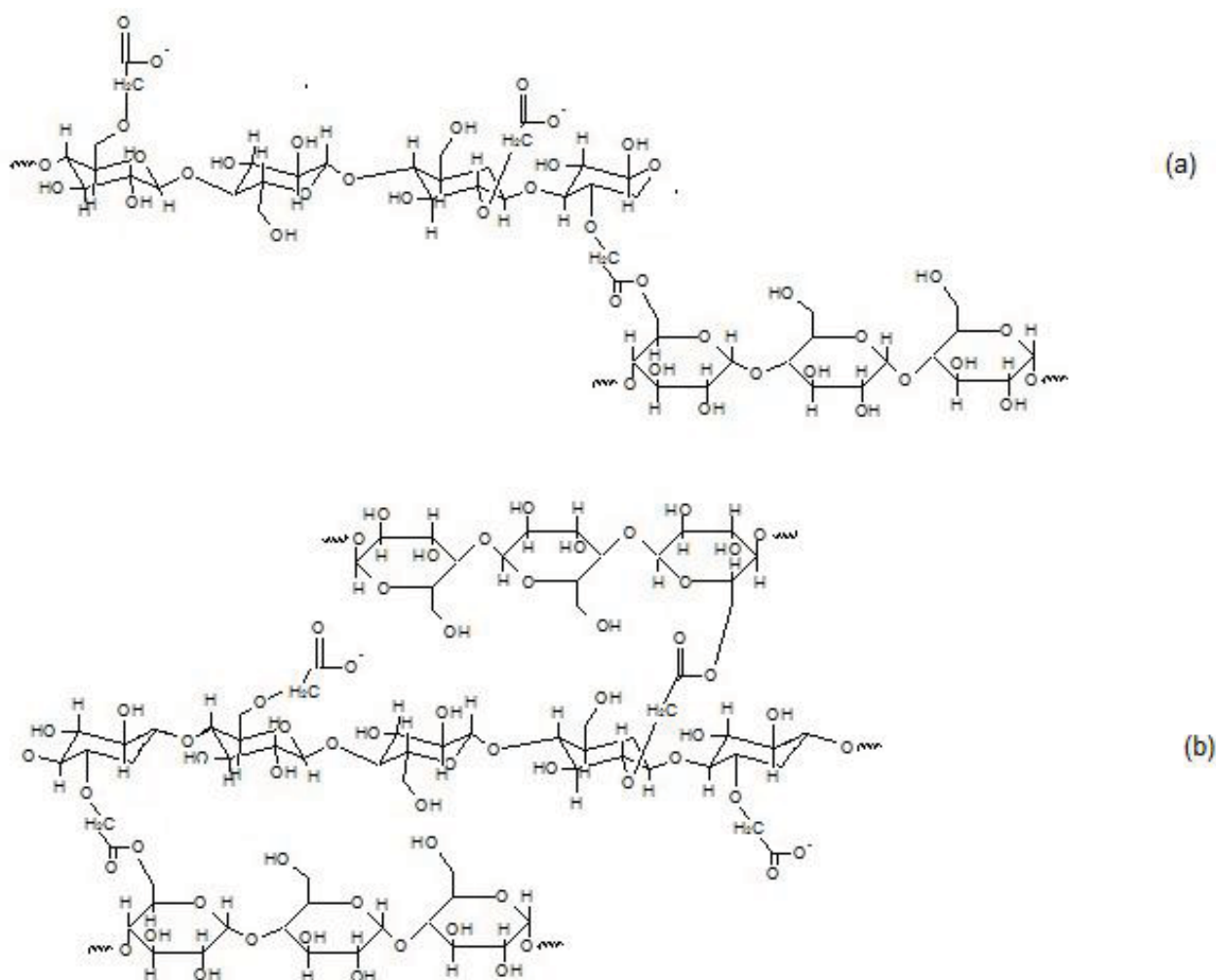
Sun *et al* (2012) modificaram amidos de milho, batata e ervilha empregando CMC e verificaram que a CMC diminuiu a viscosidade do amido de milho.

Pramodrao e Riar (2013) modificaram amidos de batata, batata doce e de taro, com CMC e alginato de sódio e observaram que ambas as gomas reduziram a claridade de pasta, a capacidade de inchamento dos grânulos, a solubilidade e os parâmetros de cor de Hunter para todos os amidos.

Gul *et al* (2014) estudaram o efeito da CMC na modificação de amido de castanha portuguesa, e verificaram uma redução na temperatura de gelatinização e da claridade de pasta e não encontraram nenhuma variação significativa no tamanho dos grânulos. Também perceberam que a CMC conferiu uma diminuição substancial na solubilidade dos amidos e sugeriram a possibilidade de formação de ligações éster entre o amido e CMC.

Com base nesses estudos, na Figura 6 estão representadas as possíveis estruturas formadas pelas ligações entre amido e CMC, através de ligações cruzadas ou enxertia.

Figura 6 - Estruturas amido-CMC após modificação (a) Enxerto de CMC na cadeia de amido; (b) Ligações cruzadas.



FONTE: a própria autora

2.4 EXTRUSÃO E PROCESSAMENTO DE AMIDO COM GOMAS

(b)

O processo de extrusão é amplamente utilizado na indústria de polímeros e de alimentos, tendo grande aplicação em produtos com alta viscosidade. Como reatores químicos, na maioria das vezes, as extrusoras são utilizadas para polimerização e enxerto de polímeros (MILADINOV e HANNA, 2000; BARON *et al*, 2010).

Durante o processo de extrusão do amido, a estrutura cristalina e os grânulos se rompem, tornando o material fundido e homogêneo (COLONNA e MERCUR 1983; MERCIER *et al*, 1989). Após a extrusão, o amido apresenta solubilidade e capacidade espessante a frio e maior susceptibilidade à amilólise. Essas propriedades dependem

muito do tipo de amido e das condições de processamento utilizados (MERCIER *et al.*, 1989).

A extrusão reativa, empregando diferentes reagentes, tem sido usada para modificar amidos (Xie *et al.*, 2006). No caso de modificação com gomas, Kuhn *et al.*, (1989) processaram amido de milho com gomas xantana, arábica, galactomanana e carragena. Os autores observaram que a goma xantana foi a que produziu maiores alterações na viscosidade e absorção de água e sugeriram que durante o processo de extrusão se formaram ligações entre as cadeias de xantana e de amido, formando uma nova classe de hidrocolóides. Recentemente, Bodries - Medrano *et al.* (2016) estudaram o efeito da extrusão em misturas de amido/goma guar. A presença da goma afetou a gelatinização do amido de milho e modificou a estrutura cristalina dos materiais extrusados. Os efeitos foram atribuídos à formação de novas interações entre o amido e a goma. Não se tem conhecimento de trabalhos que estudem o efeito da extrusão em misturas de amido com CMC.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

- Estudar o efeito da extrusão em misturas de amido de milho com CMC, visando a produção de novos ingredientes alimentares.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Processar, por extrusão, o amido com diferentes concentrações de CMC.
- Caracterizar as misturas extrusadas em relação às propriedades funcionais, térmicas e microestruturais.

3.3 OBJETIVO COMPLEMENTAR

- Verificar a ocorrência de ligações cruzadas quando misturas de amido/gomas iônicas são submetidas a tratamento térmico com baixa umidade (dryheat).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Foram utilizados amido de milho (26,2% de amilose) (Maizena, Ingredion, Balsa Nova-PR, Brasil) e CMC (DENVERCEL S/TIPO SC, 99,92% de pureza, grau de substituição 0,83, pH 6,8 e viscosidade 3200 cp, ambos em solução a 1% e 25°C), gentilmente fornecida pela DENVER (Cotia – SP, Brasil). Nos ensaios complementares de tratamento térmico com baixa umidade foi utilizada também goma xantana obtida pela Synth (São Paulo - SP, Brasil).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Extrusão das misturas amido/goma

Misturas de amido e CMC foram preparadas. Inicialmente, 1, 5 e 10g 100g⁻¹ (b.s.) de CMC foram dissolvidos no volume de água necessário para condicionar a mistura para 18% de umidade. A seguir, a solução foi adicionada ao amido, com agitação para homogeneizar, e a mistura foi conservada sob refrigeração para equilíbrio da umidade, por 24h. Antes do processamento, as amostras ficaram em temperatura ambiente por 1 h.

As amostras amido-goma foram processadas em uma extrusora mono-roscas (BGM-EL-25, D = 25 mm, L = 25D) com quatro zonas de aquecimento e matriz de 0,3 cm de diâmetro. As temperaturas de processamento em todas as zonas foram mantidas em 110 °C. A velocidade do parafuso foi mantida em 70 rpm, com alimentação constante. Após a extrusão, as amostras coletadas foram secas em estufa à temperatura de 50 °C, até 10-12% de umidade e moídas em moinho de mesa (IKA-A 11 Basic Mill - São Paulo- Brasil). Uma amostra de amido sem adição de goma foi processada nas mesmas condições e usada como controle. A preparação e o processamento de cada amostra foram feitos em duplicata.

4.2.2 Índice de Absorção de Água (IAA) e Índice de Solubilidade de Água (ISA)

O índice de absorção de água e a solubilidade das amostras foram determinados de acordo com o método Anderson *et al* (1969) com modificações. A

determinação ocorreu mediante suspensão de 1 g de amostra (base seca) em 30 mL de água destilada, em tubos de centrifuga previamente tarados. A suspensão foi agitada, de forma intermitente, por 30 min e centrifugada a 3000 x g por 15 min. O sobrenadante foi coletado e levado à estufa, a 105°C por 4h. O gel sedimentado no tubo de centrifuga foi pesado para determinação do IAA (expresso em g de gel/g de amostra inicial). O ISA foi calculado através da relação entre a massa seca solúvel e a massa inicial de amido e expressa em porcentagem. As análises foram realizadas em quadruplicata.

4.2.3 Propriedades Térmicas (DSC)

As propriedades térmicas dos amidos foram determinadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), de acordo com método descrito por Franco *et al.* (2002), com modificações.

Foi utilizado um calorímetro TA60 – SHIMADZU (SHIMADZU, São Paulo – Brasil). Foram pesados 2 mg de amostra, em base seca, em cápsulas de alumínio e misturadas com 6 µL de água destilada. Em seguida, as cápsulas foram fechadas e mantidas por 24 h, em refrigerador, para melhor distribuição da umidade. Após esse período, as cápsulas foram colocadas no equipamento e aquecidas a uma razão de 5°C/minuto, de 25 a 120°C. Uma cápsula de alumínio vazia foi utilizada como referência. As amostras após a primeira análise foram armazenadas em refrigerador por 12 dias e analisadas novamente nas mesmas condições. As análises foram realizadas em duplicata.

4.2.4 Propriedades de Pasta

As propriedades de pasta foram determinadas utilizando um Viscógrafo Brabender (Brabender® GmbH&Co., Duisburg, Alemanha), com mola de sensibilidade de 700 cm.gf. Suspensões aquosas das amostras (6% base seca), em 400 mL de água, foram aquecidas de 30 a 95 °C, com agitação constante (75 rpm) e taxa de aquecimento de 1,5 °C/min. Foram mantidas a 95 °C por 10 min e, então, resfriadas a 50 °C, com taxa de resfriamento de 1,5°C/min e agitação constante. Foram determinadas: viscosidade inicial (valor de viscosidade da suspensão no início do ciclo de aquecimento); quebra de viscosidade (diferença entre a máxima viscosidade no ciclo de aquecimento e a viscosidade no final de 10 min. a 95 °C); viscosidade final

(viscosidade na temperatura final de resfriamento (50 °C) e aumento da viscosidade no resfriamento (setback) (diferença de viscosidade entre a viscosidade final e a mínima viscosidade a 95 °C. Também foram determinadas as propriedades de pasta de misturas do amido nativo e amido extrusado sem goma, com a adição de 1, 5 e 10% de CMC no momento da realização da análise. As análises foram realizadas duplicata.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de microestrutura foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram previamente mantidas em um dessecador com CaCl_2 durante um período de uma semana e posteriormente metalizadas com ouro. As imagens foram obtidas com aceleração de 30 kV e com ampliações na faixa de 150 até 2000x. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200.

4.2.6 Difração de raio-X

As amostras de amido permaneceram em dessecador saturado com água por 10 dias para padronizar o teor de umidade antes da análise. Essa padronização é necessária pois diferentes concentrações de umidade produzem diferenças nas intensidades. As amostras foram submetidas a um difrator de raio-x (Shimadzu – XRD 7000) com radiação Cu, utilizou-se velocidade de varredura de 2° min^{-1} sob ângulo 2θ variando de 4 a 50° nas condições de trabalho com voltagem de 40kV e corrente de 30mA.

A cristalinidade relativa dos amidos foi determinada quantitativamente seguindo a metodologia descrita por Nara e Komiya (1983) com a utilização do software Origin 8.0 (Origin – version 8.0, Microcal Inc., Northampton, MA, USA). Os gráficos foram plotados entre os ângulos 2θ de 4 e 30° e suavizados com a ferramenta Adjacent Averaging. Uma curva conectando as bases dos picos foi plotada nos difratogramas, assim como uma base linear. A área entre a curva e o difratograma corresponde à área cristalina e a área inferior entre a curva e a base linear do difratograma corresponde à área amorfa. A cristalinidade relativa foi determinada pela razão entre a área cristalina e a área total obtida dos difratogramas.

4.2.7 Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para obtenção dos espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier foi utilizado um espectrofotômetro IR Prestige – 21 – SHIMADZU (SHIMADZU, São Paulo – Brasil). O número de scans foi de 32 e faixa de comprimento de onda de 400 a 4000cm^{-1} . Para a análise, as amostras foram previamente condicionadas em Cloreto de Cálcio (CaCl_2 - $\approx 0\%$ URE) por 1 semana. As pastilhas de KBR foram preparadas por prensagem, após as amostras serem misturadas com KBR, previamente seco, na proporção de 1/5 (m/m).

4.2.8 Análise Estatística

Para comparação dos resultados foram utilizados a Análise de Variância (ANOVA) seguido de Teste Tukey ($p \leq 0,05$), empregando o software STATISTICA versão 8.0 (StatSoft, Inc. Tulsa, USA).

4.2.9 Ensaio Complementares

Para a comprovação da ocorrência de ligações cruzadas (tipo éster) entre amido e gomas iônicas, no tratamento térmico com baixa umidade (dryheat), os seguintes procedimentos adicionais foram incluídos:

4.2.9.1 Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas de acordo com Lim *et al* (2002). A goma (0.4 g b.s.) foi vagarosamente adicionada em 70mL de água destilada com vigorosa agitação. O amido (39,6 g, b.s.) foi adicionado à solução e a dispersão foi agitada por 30 minutos em temperatura ambiente. A dispersão foi transferida para uma placa de petri e seca em estufa a 45°C até atingir umidade menor que 10%. Após a secagem, a amostra foi submetida a tratamento térmico em estufa a 130°C por 4h para modificação. Foram utilizadas duas gomas iônicas (CMC e goma xantana, para maior evidencia dos resultados. Uma amostra controle contendo somente amido também foi preparada.

4.2.9.2 Micrografias de luz polarizada

Para a obtenção das micrografias foi utilizado um microscópio ótico Zeiss –

AxiomagerA1 (Jena, Alemanha). Géis foram preparados da mesma maneira que para a obtenção das propriedades de pasta (amido/goma 6%, 60°C e 80°C, mesma concentração utilizada nas análises de propriedades de pasta) e uma gota foi colocada na lâmina e analisada sob luz normal e luz polarizada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

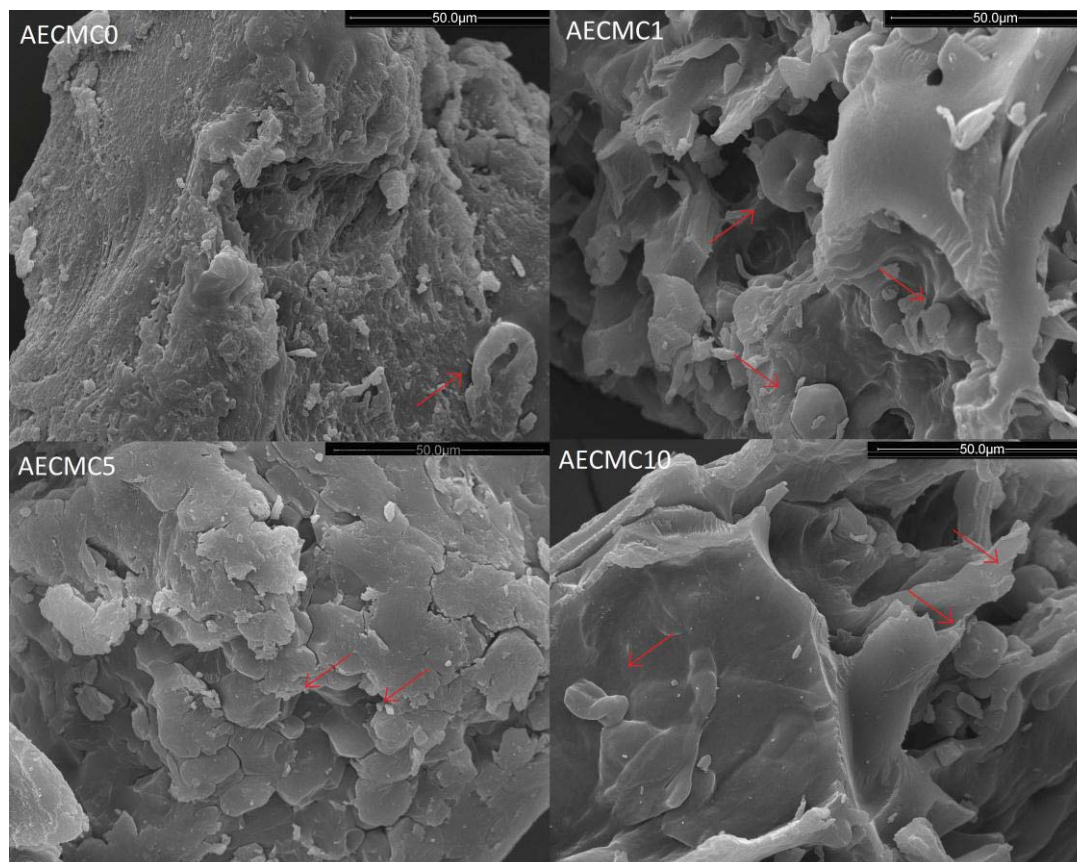
5.1 EFEITO DA CMC NO PROCESSAMENTO

A extrusão é um processo que submete o material alimentado a um alto cisalhamento. Nas amostras que continham goma, observou-se uma redução da amperagem, significando que a energia mecânica exigida era menor. Em função disso, é possível que a goma tenha exercido um efeito lubrificante, fazendo as condições de processamento serem menos drásticas, diminuindo esse cisalhamento. KUNH; ELSNER e GRABER (1989) também observaram que a energia mecânica específica diminuiu quando amido de milho foi extrusado com goma arábica e com carragena, mas aumentou quando foi adicionada goma xantana. Estes autores atribuíram este último resultado a uma interação entre a xantana e o amido, causando aumento da viscosidade.

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias das amostras de amido de milho extrusado com 0, 1, 5 e 10% de CMC (AECMC0, AECMC1, AECMC5 e AECMC10, respectivamente) estão apresentadas na Figura 7.

Figura 77 - Micrografias Eletrônicas de Varredura das amostras de amido de milho extrusados com diferentes concentrações de CMC. (Os números nos códigos correspondem ao teor de CMC. As setas indicam grânulos parcialmente gelatinizados)



Nas imagens podem ser observados grânulos, fantasmas de grânulos, ou seja, grânulos gelatinizados, mas que mantiveram um formato granular, e fragmentos. Na amostra AECMC0 na qual não houve a adição de goma e, portanto, o processo de extrusão foi mais agressivo, houve um maior rompimento dos grânulos resultando em uma estrutura coesa, apresentando apenas alguns fantasmas de grânulos. Já nas amostras contendo CMC, o efeito lubrificante da CMC durante a extrusão pode ter protegido os grânulos e impediu que eles fossem completamente rompidos.

Leite *et al* (2012) analisaram dispersões de amido de mandioca com CMC e com goma xantana aquecidas a 63°C e observaram que alguns grânulos ficaram intactos e inchados e que a xantana estava penetrando entre os grânulos inchados e os agregados de amilose e amilopectina. Na amostra amido/CMC foi observada uma menor interação e aparentemente, apenas um emaranhamento da goma com o amido.

Chaisawang e Suphantharika (2006) estudaram a mistura de amido de tapioca com goma guar e goma xantana a 68°C e observaram nas micrografias que a goma guar não envolveu os grânulos e, portanto, não restringiu o inchamento dos mesmos, enquanto a goma xantana envolveu a maior parte dos grânulos com uma fina camada

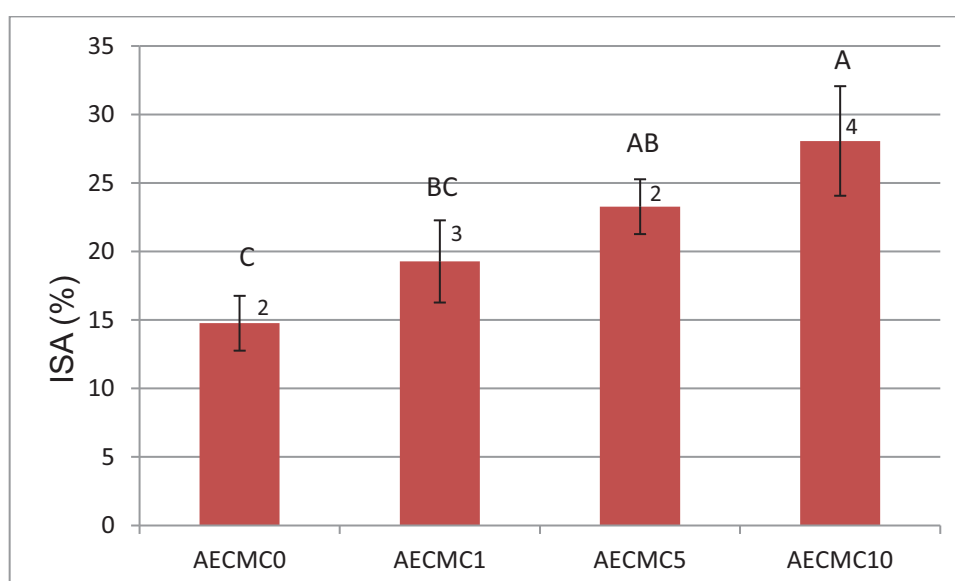
aderente, restringindo o inchamento dos grânulos e retardando a gelatinização do amido.

Borries-Medrano, Jaime-Fonseca e Aguilar-Méndez,. (2016) explicaram que a durante a extrusão do amido de milho, a presença de goma guar limita a gelatinização do amido, porque compete pela água, restando menos água disponível para a gelatinização. Entretanto, esta não parece ser uma explicação adequada, uma vez que, ao diminuir o teor de água disponível, o processo de extrusão é mais drástico, aumentando a gelatinização por processo mecânico. Em razão disso, é que se conclui que a CMC deve ter atuado como lubrificante, tornando o processo mais suave e preservando a estrutura de alguns grânulos.

5.3 ÍNDICE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (IAA) E ÍNDICE DE SOLUBILIDADE EM ÁGUA (ISA)

Os valores obtidos de ISA estão demonstrados na Figura 8. A solubilidade das amostras aumentou conforme o aumento da concentração de goma. No processo de extrusão de amidos ocorre a ruptura dos grânulos e a retrogradação da amilose no resfriamento e da amilopectina no armazenamento. Sharma *et al* (2015) extrusaram amido de milho nativo com 20% de umidade e encontraram ISA próximo a 12% e atribuíram esse resultado à uma maior liberação de polissacarídeos solúveis devido a degradação dos grânulos durante o processo de extrusão.

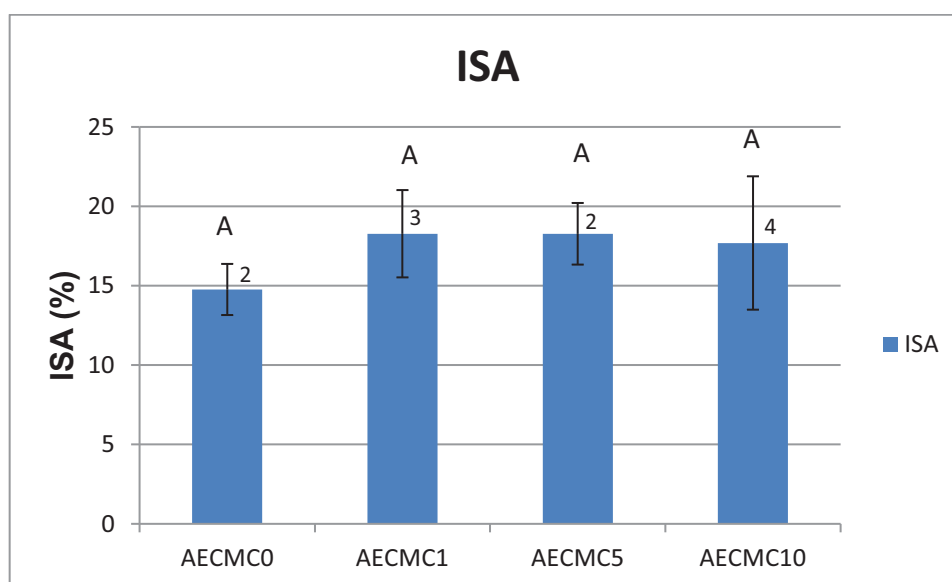
Figura 8 - Índice de solubilidade em água das amostras de amido de milho extrusados com diferentes concentrações de CMC.



Era esperado que o aumento da concentração de CMC provocasse um efeito negativo na solubilidade do amido, ou seja, seu efeito lubrificante durante o processo de extrusão dificultaria o rompimento total dos grânulos e diminuiria assim, a solubilidade das amostras. Diferente do que se era esperado, as amostras apresentaram aumento significativo na solubilidade, aparentemente causada pelo aumento da concentração de CMC, que é solúvel.

Supondo que toda a goma presente na amostra tenha sido solubilizada, os dados da Figura 9 apresentam os resultados de ISA sendo descontada a goma adicionada ao amido. Os resultados reforçam a teoria de que o aumento da solubilidade das amostras se dá pelo aumento da quantidade de goma adicionada ao amido.

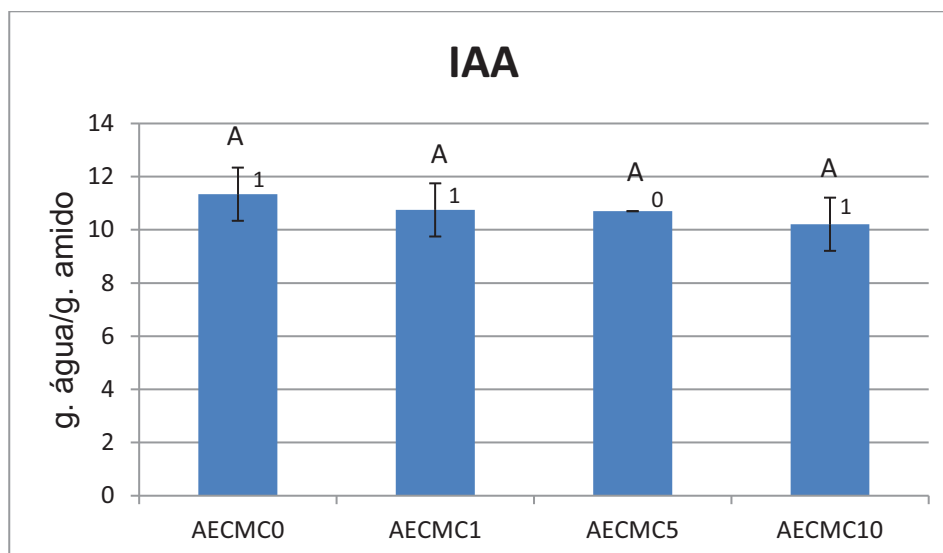
Figura 9—Índice de solubilidade em água - quando descontada a % de goma presente na amostra de amido de milho extrusados com diferentes concentrações de CMC.



Os valores de IAA estão demonstrados na Figura 10. A absorção de água pelas amostras não diferiu significativamente com a adição de goma. Assim como foi dito na solubilidade, era esperado que a goma, ao agir como lubrificante, dificultando o rompimento dos grânulos, promovesse uma maior absorção de água pelos grânulos não-rompidos, mas isso não ocorreu. Diversos fatores podem explicar o resultado, tais como: a diminuição da concentração relativa do amido na amostra quando se aumenta a concentração de CMC, a interação amido/goma, o efeito da extrusão sobre os grânulos de amido e as cadeias da CMC e as próprias características do amido e da CMC.

Kuhn *et al*, 1989 também observaram que não houve variação no IAA em amostras de amido de milho extrusadas com diferentes concentrações de goma arábica e de carragena. Entretanto, a goma xantana aumentou o IAA.

Figura 10 - Índice de absorção de água das amostras de amido de milho extrusados com diferentes concentrações de CMC.



5.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS

As amostras extrusadas já foram gelatinizadas no processo de extrusão e, portanto, as ligações de hidrogênio dentro dos grânulos já foram rompidas. Desta forma, as transições térmicas observadas na análise de DSC não se referem ao processo de gelatinização, mas à quebra das reassociações (retrogradação) entre as moléculas de amilose e de amilopectina e destas com a goma, que ocorreram após o processo de extrusão. Pelo fato de que, devido a limitações do equipamento, a temperatura máxima empregada na análise foi 120°C, apenas a fusão dos cristais da amilopectina retrogradada pode ser avaliada.

Ainda que as micrografias (Figura 7) apresentem alguns grânulos, fantasmas de grânulos e fragmentos, não foram observadas endotermas de gelatinização em nenhuma das amostras. Desta forma, é possível afirmar que o processo de extrusão com CMC, preservou a estrutura morfológica de alguns grânulos de amido, mas a sua organização cristalina foi danificada.

No geral, a retrogradação do amido pode ser considerada um processo de dois passos, um em curto prazo relacionado à cristalização da amilose, que é termodinamicamente irreversível abaixo de 100°C e um a longo prazo, que envolve a

cristalização da amilopectina e é termodinamicamente reversível abaixo de 100 °C (MILES, MORRIS, ORFORD e RING, 1985). A transição de entalpia mensurada pelo DSC corresponde ao calor envolvido na fusão da amilose e/ou amilopectina retrogradada, entretanto apenas a retrogradação da amilopectina pode ser quantificada pelo DSC na faixa de temperatura de 10 - 120°C (SAE-KANG; SUPHANTHARIKA, 2006).

As propriedades térmicas das amostras estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades térmicas das amostras de amido de milho extrusados com diferentes concentrações de CMC.

Amostra	To (°C)	Tp (°C)	Tc(°C)	ΔH_r(J/g de amido)
AECMC0	47,70 ^a ± 2	51,30 ^a ± 1	57,94 ^{ab} ± 1	0,75 ^a ± 0
AECMC1	48,52 ^a ± 0	53,56 ^a ± 0	60,23 ^a ± 2	1,48 ^a ± 0
AECMC5	48,95 ^a ± 1	53,13 ^a ± 1	55,94 ^b ± 1	0,48 ^a ± 1
AECMC10	48,92 ^a ± 2	53,16 ^a ± 1	58,50 ^{ab} ± 3	1,58 ^a ± 1

To - Temperatura de início; Tp – Temperatura de pico; Tc– Temperatura de conclusão; ΔH_r- entalpia de retrogradação. Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Os valores de temperaturas de início, de pico, de conclusão e de entalpia não diferiram significativamente entre as amostras extrusadas, o que indica que a concentração de goma não teve influência na reorganização estrutural da amilopectina que ocorre no processo de retrogradação. Como foi observado na Figura 7, no amido sem adição de goma (AECMC0), houve a formação de uma estrutura coesa que pode ser formada a partir da amilose lixiviada durante a gelatinização do grânulo de amido na extrusão. É possível que em função da limitação do equipamento, não tenha sido observado a fusão dos cristais de amilose retrogradada, e desta forma não foram detectadas diferenças significativas na entalpia.

A fim de se analisar o possível efeito da CMC na retrogradação induzida da amilopectina, as cápsulas das amostras analisadas foram armazenadas em refrigerador a 4°C por 12 dias e analisadas novamente. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 2. Novamente as amostras não apresentaram diferenças significativas nas temperaturas e na entalpia de fusão em função da concentração de goma.

Tabela 2 - Propriedades térmicas das amostras de amido de milho extrusados com diferentes concentrações de CMC, após 12 dias de refrigeração.

Amostra	To (°C)	Tp (°C)	Tc (°C)	ΔH_r(J/g de amido)
AECMC0	48,17 ^a ± 0	51,64 ^a ± 0	57,39 ^a ± 0	1,26 ^a ± 0
AECMC1	48,93 ^a ± 1	52,10 ^a ± 1	56,10 ^a ± 0	1,28 ^a ± 1
AECMC5	49,11 ^a ± 0	53,24 ^a ± 2	57,74 ^a ± 0	1,26 ^a ± 2
AECMC10	47,71 ^a ± 3	51,49 ^a ± 0	57,90 ^a ± 0	1,74 ^a ± 0

To– Temperatura de início; Tp – Temperatura de pico; Tc– Temperatura de conclusão; ΔH_r - entalpia de retrogradação. Médias com letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Diferente do encontrado no presente trabalho, He *et al.*(2015)observaram em seu estudo sobre o efeito de hidrocolóides na retrogradação do amido de milho, que a presença de gomas (arábica, xantana e guar) causa um efeito significativo na diminuição da entalpia de retrogradação durante o armazenamento (7 a 14 dias), sendo a xantana a goma que produziu maior efeito, sugerindo que esta pode prevenir a retrogradação da amilopectina.

Como não foram observadas diferenças na entalpia entre o amido extrusado sem goma e os amidos extrusados com goma, é provável que a CMC não tenha exercido um efeito de impedimento estérico na reorganização da amilopectina, indicando pouca interação amido/goma.

5.5 PROPRIEDADE DE PASTA

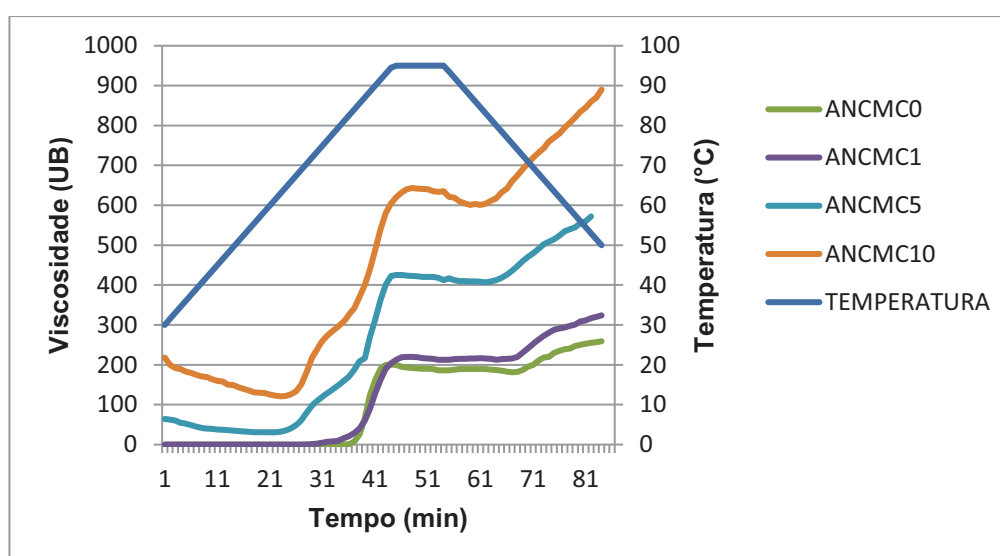
Com a finalidade de poder comparar o efeito da CMC nas propriedades de pasta do amido nativo com as das amostras processadas por extrusão, misturas de amido nativo com CMC, nas mesmas concentrações usadas nas amostras extrusadas (0, 1, 5e 10g 100 g⁻¹, ANCMC0, ANCMC1, ANCMC5 e ANCMC10, respectivamente) foram analisadas. Os resultados das amostras estão apresentados na Tabela 3 e na Figura 11.

Tabela 3– Propriedades de pasta de suspensões (6% m/v) de amido de milho nativo com diferentes concentrações de CMC.

Vi = viscosidade inicial; Vp = viscosidade de pico; Vq = viscosidade de quebra; Vf = viscosidade final; Vr = aumento da viscosidade no resfriamento; T = temperatura de pasta.

Amostra	Vi (UB)	Vp (UB)	Vq(UB)	Vf (UB)	Vr (UB)	T(°C)
ANCMC0	0 ^c ± 0	190 ^c ± 11	7 ^c ± 3	259 ^d ± 18	73 ^c ± 17	82,5 ^a ± 2
ANCMC1	0 ^c ± 0	219 ^c ± 20	4 ^c ± 1	324 ^c ± 30	111 ^c ± 22	72 ^b ± 3
ANCMC5	66 ^b ± 7	423 ^b ± 17	16 ^b ± 2	572 ^b ± 8	152 ^b ± 13	66 ^c ± 2
ANCMC10	218 ^a ± 16	640 ^a ± 23	39 ^a ± 5	890 ^a ± 14	255 ^a ± 21	64,5 ^c ± 1

Figura 11 - Curvas viscoamilográficas de suspensões (6% m/v) de amido de milho nativo com diferentes concentrações de CMC.



A adição de CMC aumentou a viscosidade inicial da suspensão, sendo a amostra adicionada de 10 g 100 g⁻¹ de goma na mistura com amido a de maior viscosidade (218 UB). O amido nativo, na concentração empregada (6% m/v) não possui capacidade de aumentar a viscosidade em água fria e, portanto, esse aumento inicial se deve à presença da goma. No caso da viscosidade final, os maiores valores também foram registrados na amostra ANCMC10, alcançando 890 UB. Esse aumento se deve a interações entre a amilose do amido de milho e a CMC, que segundo Shi e BeMiller (2002) possui interação mais forte, quando comparada à interação da goma com amiloses de outros amidos.

De um modo geral, a goma alterou a viscosidade do amido nativo em todo o perfil viscoamilográfico e, segundo Song et al (2006), isso ocorre porque, durante a gelatinização, os grânulos de amido se incham, reduzindo o volume da fase acessível à goma e, então, a concentração desta aumenta, resultando no aumento acentuado na

viscosidade da mistura. O aumento de viscosidade se deve ao sistema bifásico amido/goma e à goma localizada na fase contínua. (Song et al., 2006; Chaisawang; Supphantharika, 2005)

As amostras que continham goma (ANCMC1, ANCMC5 e ANCMC10) apresentaram maior aumento da viscosidade no resfriamento e maior viscosidade final que o amido sem CMC (ANCMC0) e os valores aumentaram com o aumento da concentração de CMC. Esse aumento da viscosidade no ciclo de resfriamento é um indicativo do aumento das interações amido/amido e/ou amido/goma e, por essa razão, não pode ser interpretado somente como tendência à retrogradação.

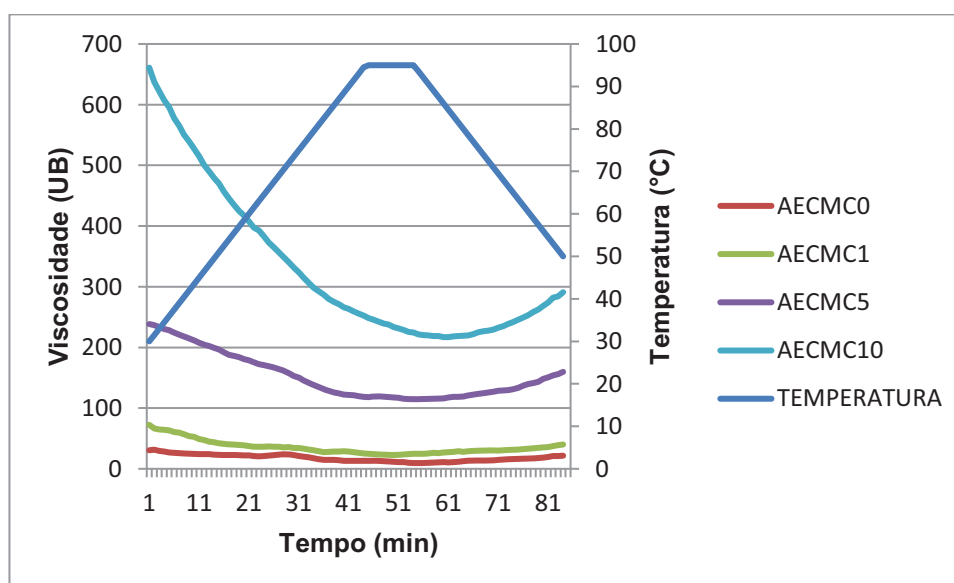
Na Tabela 4 e Figura 12 são mostrados os resultados de propriedades de pasta das amostras processadas por extrusão.

Tabela 4 - Propriedades de pasta de suspensões (6% m/v) de amido de milho extrusado com diferentes concentrações de CMC.

Amostra	Vi(UB)	Vq(UB)	Vf(UB)	Vr(UB)
AECMC0	31 ^d ± 5	22 ^d ± 1	22 ^d ± 2	13 ^d ± 1
AECMC1	73 ^c ± 8	48 ^c ± 8	40 ^c ± 1	18 ^c ± 1
AECMC5	239 ^b ± 23	124 ^b ± 16	160 ^b ± 1	45 ^b ± 8
AECMC10	661 ^a ± 34	436 ^a ± 21	291 ^a ± 18	74 ^a ± 5

Vi = viscosidade inicial; Vp = viscosidade de pico; Vq = viscosidade de quebra; Vf = viscosidade final; Vr = aumento da viscosidade no resfriamento; T = temperatura de pasta.

Figura 12 - Curvas viscoamilográficas de suspensões (6% m/v) de amido de milho extrusado com diferentes concentrações de CMC.



Como pode ser observado na Figura 12, os perfis das amostras de amido extrusado com diferentes concentrações de CMC foram bastante diferentes das amostras de mistura de amido nativo e CMC, não sendo observado pico de viscosidade e todas as amostras apresentaram viscosidade inicial elevada.

A ausência de pico de viscosidade nas amostras de amido extrusado (AECMC0, AECMC1, AECMC5 e AECMC10) pode ser explicada pelo processamento empregado para modificar o amido. No processo de extrusão, o amido perde sua organização estrutural semicristalina e, portanto, absorve água a frio, apresentando viscosidade inicial elevada, porém diminui sua capacidade de inchamento – responsável pelo aumento da viscosidade.

Quanto maior foi o teor de CMC, maior foi a viscosidade em todo o perfil viscoamilográfico. Isso pode ter ocorrido devido às maiores interações entre o amido e a goma e à capacidade espessante da própria goma. Além disso, como no caso da interação CMC-amido nativo, a CMC pode ter se associado ao amido através de suas hidroxilas, formando ligações de hidrogênio. Por outro lado, segundo Lim *et al* (2002), a CMC, sendo uma goma iônica multicarboximetilada, pode reagir com o amido, através de uma enxertia ou múltiplas ligações (reticulação), causando a copolimerização, o que torna a pasta mais viscosa. O comportamento observado por Lim *et al* (2002) ocorreu em uma modificação do amido pelo método de aquecimento com baixa umidade (dryheat), no qual não ocorre o rompimento dos grânulos, diferentemente da extrusão, processo utilizado no presente trabalho.

Nas amostras que foram extrusadas contendo CMC, a diminuição da viscosidade na fase de aquecimento evidencia a existência de alguns grânulos que não foram totalmente rompidos durante a extrusão, mas que se rompem sob o efeito do aumento da temperatura e agitação, empregados durante a realização da análise.

A amostra extrusadas em adição de goma apresentou maior estabilidade durante o aquecimento, indicando maior conteúdo de grânulos danificados. Essa estabilidade diminui gradativamente com a adição de CMC, provavelmente porque, durante o processo de extrusão, a goma agiu como lubrificante, diminuindo o cisalhamento e, por isso, possibilitou a preservação de parte da estrutura granular.

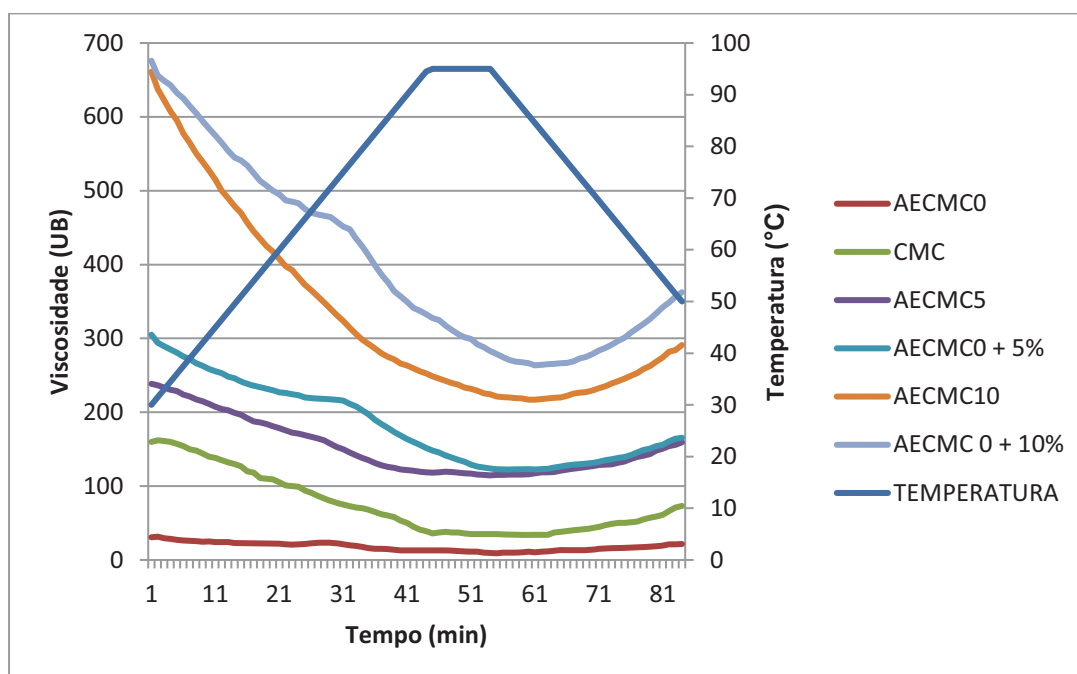
Para constatar a ocorrência de alguma modificação quando o amido foi extrusado juntamente com a CMC, as propriedades de pasta das amostras que continham 5 e 10% de CMC (AECMC5 e AECMC10) foram comparadas com as de misturas de amido extrusado sem CMC (AECMC0) adicionadas de 5% e 10% de goma, no momento da análise (AECMC0 + 5% e AECMC0 + 10%, respectivamente). Os

viscoamilogramas dessas amostras são apresentados na Figura 13, juntamente com os de AECMC0 e de apenas CMC (concentração de $0,6\text{g } 100\text{ mL}^{-1}$, a mesma contida na amostra AECMC10) e os parâmetros correspondentes são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5—Comparação de propriedades de pasta de suspensões (6% m/v) de amido de milho com adição de CMC antes e depois da extrusão.

Amostra	Vi(UB)	Vf(UB)	Vr (UB)
AECMC5	$239^a \pm 23$	$160^a \pm 1$	$45^a \pm 8$
AECMC0 +5% CMC	$305^a \pm 14$	$166^a \pm 36$	$41^a \pm 15$
AECMC10	$661^b \pm 34$	$291^b \pm 18$	$74^a \pm 5$
AECMC0 + 10% CMC	$676^b \pm 55$	$363^b \pm 31$	$99^a \pm 28$

Figura 83 - Curvas viscoamilográficas de suspensões (6% m/v) de amido de milho com adição de CMC antes e depois da extrusão



Observando a baixa viscosidade das amostras AECMC0 e CMC quando analisadas separadamente, fica evidente a ocorrência de sinergismo quando os dois componentes estão presentes, tanto em AECMC10 como em AECMC0 + 10% CMC.

As amostras AECMC5 e AECMC0 + 5% não apresentaram viscosidades iniciais significativamente distintas. Durante o aquecimento, os perfis se tornaram semelhantes, indicando que a agitação e aquecimento ocorridos durante a análise podem ter causado também uma interação amido/goma. O mesmo ocorreu nas amostras AECMC10 e AECMC0 + 10%, nas quais não houve diferença significativa nas viscosidades inicial e final.

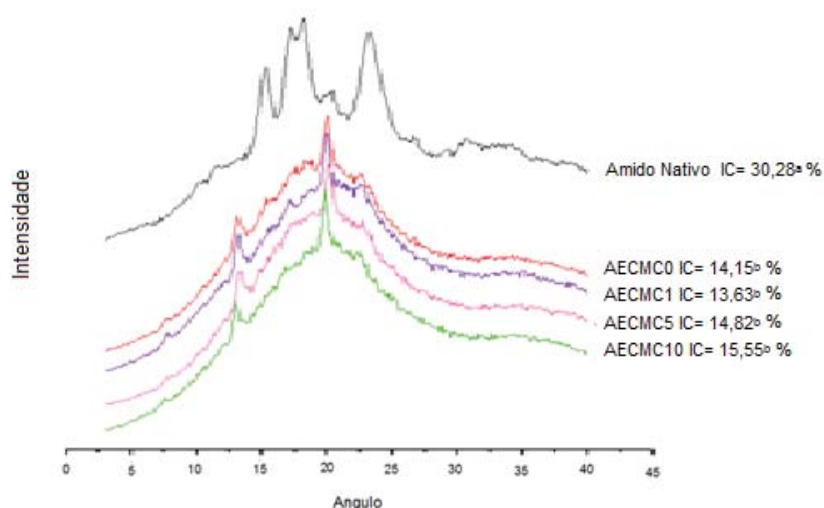
5.6 DIFRAÇÃO DE RAIO-X

Os difratogramas das amostras (Figura 14) mostram que o amido nativo apresenta cristalinidade do tipo A típico de amido de cereais (ZOBEL, 1964). Picos característicos são observados em 2θ a $15,3^\circ$; $17,1^\circ$; $18,2^\circ$ e $23,5^\circ$.

De acordo com van Soest *et al* (1996), dois tipos diferentes de cristalinidade podem ser distinguidos após o processamento do amido por extrusão: cristalinidade residual, oriunda das formas cristalinas A, B ou C, devido à incompleta fusão dos grânulos durante o processamento; e cristalinidade induzida pelo processamento, oriunda da cristalinidade do tipo V, formada sob ação de calor e tensão mecânica. As amostras extrusadas apresentaram picos em 2θ a $7,5^\circ$; $13,1^\circ$; $19,9^\circ$ e $21,7^\circ$. Esses picos se assemelham aos citados por van Soest e Esser (1997) em 2θ a $12,6^\circ$, $13,2^\circ$, $19,4^\circ$ e $20,6^\circ$, que observaram que estruturas cristalinas do tipo V foram formadas somente pela amilose, diretamente após o processamento.

Borries-Medrano, Jaime-Fonseca e Aguilar-Méndez (2016), em seu estudo, extrusaram goma guar e amido de milho e observaram que nas amostras com a presença de goma existem picos com intensidade reduzida, em comparação com amostras sem goma. Isso foi atribuído à estrutura da goma guar interferir na formação dos domínios cristalinos estáveis. Diferente do ocorrido no trabalho citado, os difratogramas das amostras não apresentam diferenças de intensidades ligadas à presença de goma.

Figura 14 – Difratograma das amostras de amido de milho nativo e extrusado com diferentes concentrações de CMC.



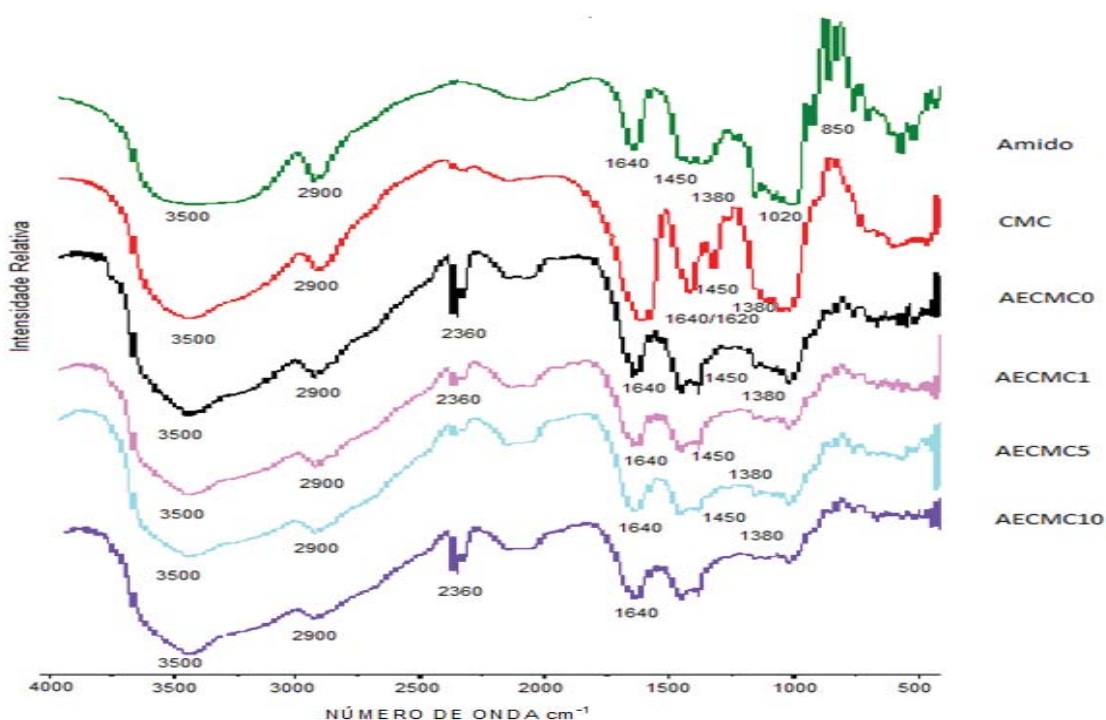
Como esperado, as amostras extrusadas possuem uma menor cristalinidade quando comparadas à do amido nativo, isso porque no processo de extrusão, os grânulos de amido se rompem, perdendo a principal responsável pela cristalinidade: as duplas-hélices da amilopectina. Borries-Medrano, Jaime-Fonseca e Aguilar-Méndez (2016) extrusaram amido de milho nativo e goma guar e, como resultado, também encontraram estruturas do tipo V, com uma redução das zonas cristalinas, em comparação com amido de milho nativo.

Seria esperado que a amostra extrusada com goma apresentasse uma maior cristalinidade, uma vez que a goma exerceu um efeito lubrificante no processo de extrusão que resultou na proteção da estrutura granular do amido (Figura 7). Entretanto, os resultados de difração de raios-X mostram que os grânulos observados por microscopia eletrônica de varredura tiveram sua estrutura cristalina danificada.

5.7 ANÁLISE DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As amostras extrusadas, o amido nativo e a CMC foram caracterizados por FTIR (Figura 15).

Figura 15 – Espectros FTIR das amostras extrusadas, amido nativo e CMC.



Em todas as amostras pode ser observada uma banda larga entre 3000 e 3500 cm^{-1} (1) que corresponde ao estiramento do OH do grupo hidroxila presente nas cadeias do amido e da CMC. A banda próxima a 2900 cm^{-1} é referente ao estiramento assimétrico do CH do grupo metila. No amido nativo, aparece uma banda em 1640 cm^{-1} que é referente à água na amostra. Na CMC, a banda referente ao estiramento assimétrico do COO^- fica próxima a 1620 cm^{-1} . Portanto, nas amostras extrusadas com CMC, a banda observada em 1640 cm^{-1} representa a água da amostra e, possivelmente, oculta a banda referente ao COO^- da goma. Nas amostras de amido, a banda localizada entre 1450 e 1380 cm^{-1} é referente à deformação angular do CH. Entre 1020 e 1150 cm^{-1} estão as bandas que pertencem ao estiramento de COH de álcoois e, também, à deformação axial de COC de éteres. No amido, a banda 1020 cm^{-1} também pode ser atribuída à vibração CO dos carbonos 1 e 5 da glicose. A banda observada na região de 850 cm^{-1} é atribuída à deformação angular do CH. Algumas amostras apresentaram bandas na região de 2360 cm^{-1} , que podem ser correspondentes ao CO_2 atmosférico (PAIVA *et al*, 2010)

Era esperada a aparição de bandas na região de 1750 cm^{-1} correspondentes a carboxila de éster, a qual indicaria a ocorrência da formação de um copolímero através da ligação entre o amido e a CMC pelo processo de extrusão.

Uma vez que foi comprovado que esta ligação éster não foi formada no processo por extrusão, algumas análises complementares foram realizadas, com o intuito de confirmar se, de fato, ocorrem ligações cruzadas entre gomas iônicas e amido quando as misturas são submetidas a tratamento térmico com baixa umidade (dry-heat), conforme sugerido por outros pesquisadores (LIM, 2002; LIM, 2003; PRAMODRAO, 2013; SUN 2013; GUL, 2014).

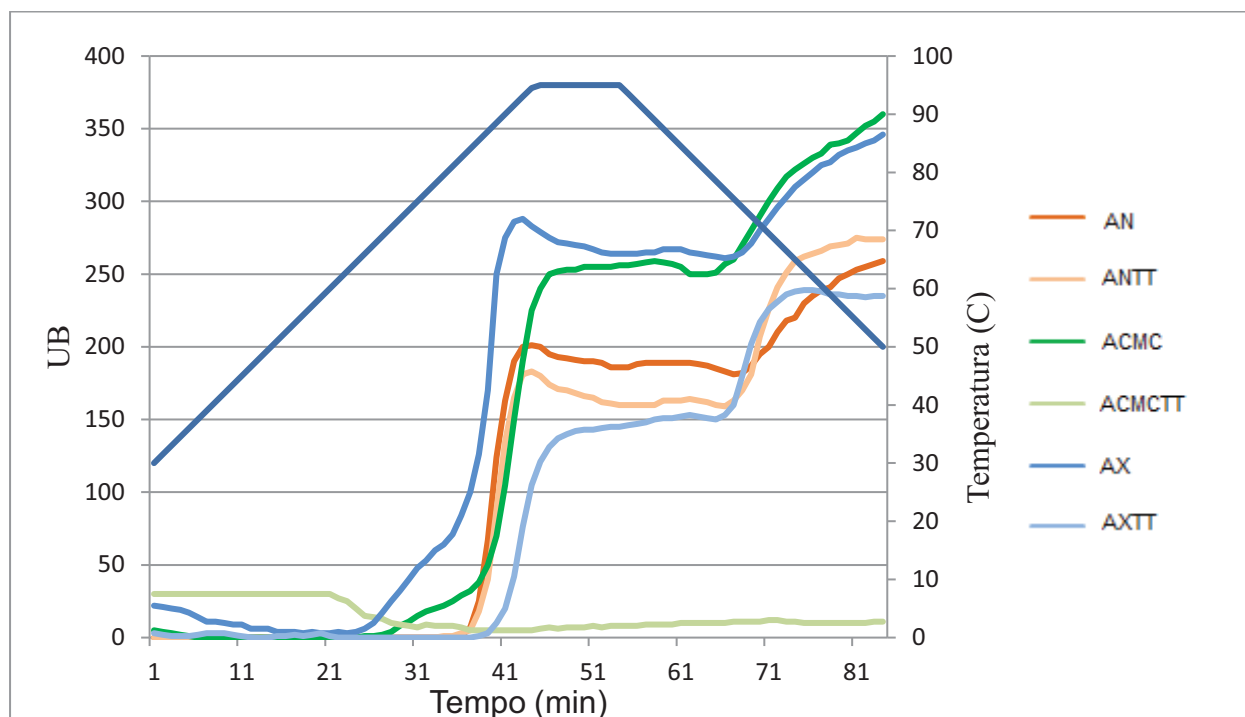
5.8 ENSAIOS COMPLEMENTARES -TRATAMENTO TÉRMICO COM BAIXA UMIDADE (DRY HEAT) APLICADO EM MISTURAS AMIDO/GOMA

5.8.1 Propriedades de pasta

A Figura 16 mostra os amilogramas do amido nativo e das misturas amido/goma, antes e depois de modificadas pelo tratamento térmico.

Figura 16– Curvas viscoamilográficas de amido de milho, com e sem adição de gomas, antes e depois do tratamento térmico.

AN: amido nativo; ANTT: amido nativo submetido ao tratamento térmico; ACMC: amido nativo com CMC; ACMCTT: amido nativo com CMC submetido ao tratamento térmico; AX: amido nativo com xantana; AXTT: amido nativo com xantana submetido ao tratamento térmico.



Durante o tratamento térmico com baixa umidade ocorreram alterações nas amostras NA, ACMC e AX, de tal maneira que o intumescimento dos grânulos de ANTT, ACMCTT e AXTT, na fase de aquecimento do teste no viscoamilógrafo, foi parcialmente inibido. Na amostra ACMCTT esse efeito ocorreu em maior proporção, sendo quase inibindo totalmente.

Segundo reportado por Lim *et al* (2002), o tratamento térmico com baixa umidade diminuiu a viscosidade de pasta e manteve o padrão da curva viscoamilográfica semelhante tanto no amido de milho ceroso como no amido de batata. O amido de milho ceroso quando adicionado de CMC teve sua viscosidade aumentada, enquanto o amido de batata teve uma diminuição na viscosidade, entretanto mantendo a semelhança no padrão das curvas, em relação à amostra sem tratamento térmico.

No trabalho de Sun *et al* (2013), amidos de milho, de batata e de ervilha foram submetidos a tratamento térmico e tiveram sua viscosidade de pasta diminuída, sugerindo que esse tratamento restringe o intumescimento dos grânulos. Com a adição

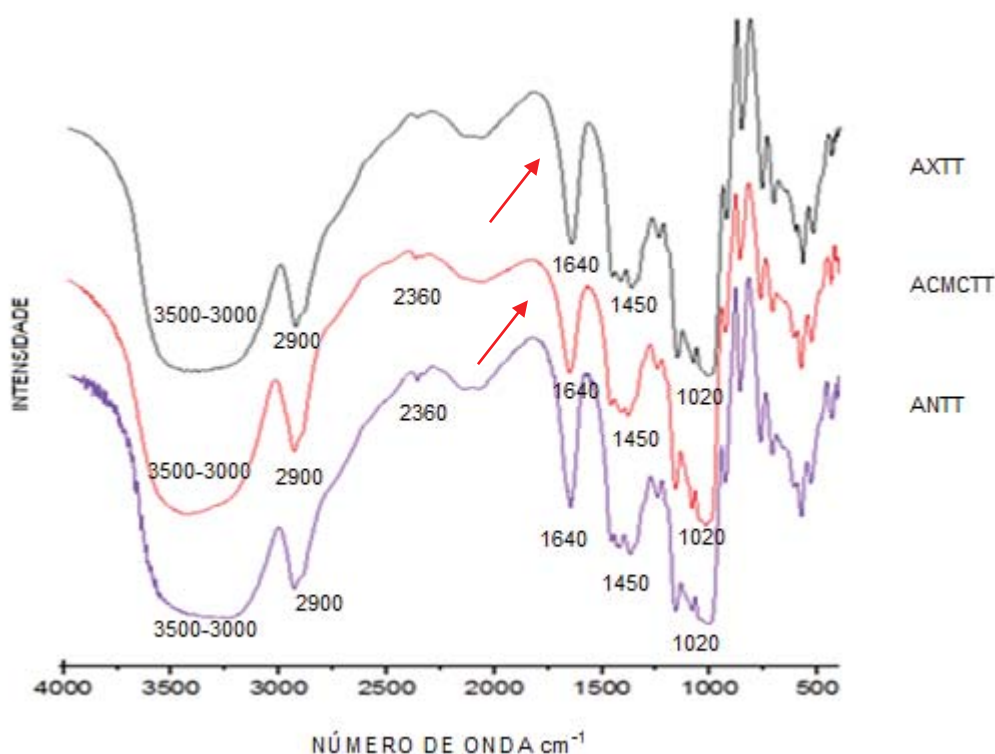
de CMC, a viscosidade dos amidos de milho e de ervilha diminuiu, entretanto a do amido de batata teve um aumento.

Pramodrao e Riar (2014) realizaram um trabalho para observar o poder de inchamento dos amidos de batata, batata doce e taro após o tratamento térmico com baixa umidade e descobriu uma grande restrição de inchamento dos amidos de batata e de taro. Essa restrição foi ainda maior quando CMC foi adicionada ao amido e, como resultado, propuseram que os hidrocolóides interagem com a amilose fora dos grânulos de amido e produzem uma matriz mais complexa de amilose e hidrocolóide que circunda os grânulos gelatinizados e restringe seu intumescimento.

Estas análises mostram que após a o processo de modificação por tratamento térmico ocorrem interações entre amido e goma. Para tentar esclarecer os tipos de interações/ligações formadas, foram feitas análises de FTIR.

5.8.2 Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Figura 17 - Espectros FTIR do amido e das misturas amido/goma modificadas por tratamento térmico



As bandas observadas são as mesmas já descritas na Figura 15. Como mencionado anteriormente, alguns autores (LIM, 2002; LIM, 2003; PRAMODRAO, 2013; SUN 2013; GUL, 2014) atribuíram parte dos efeitos causados pelas gomas

iônicas durante o tratamento térmico com baixa umidade à ocorrência de ligações tipo éster entre a goma e o amido. No entanto, nenhum dos autores citados fez uso da análise de infravermelho para confirmação da existência dessas ligações.

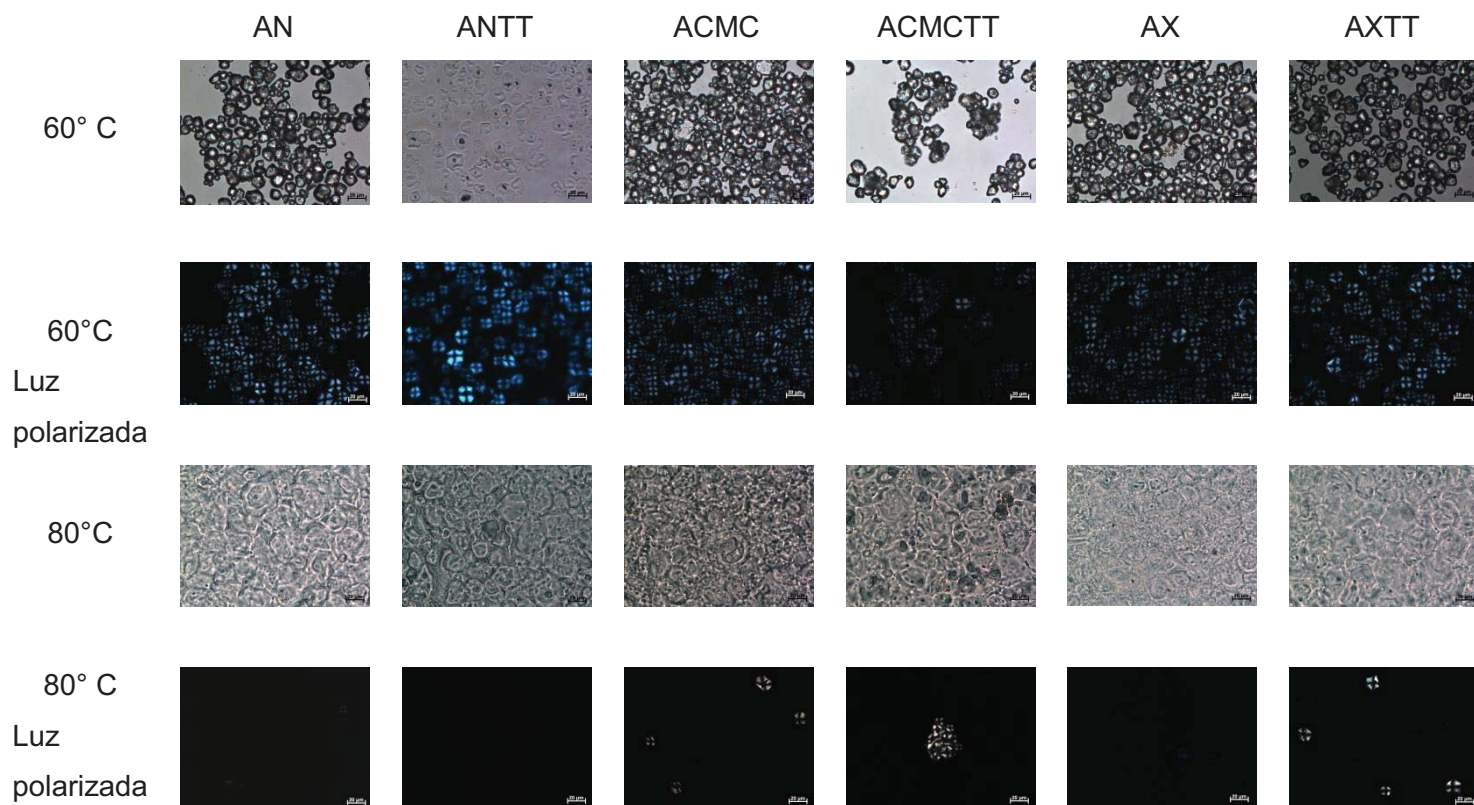
Seria esperado, então, que nas amostras ACMCTT e AXTT aparecessem bandas correspondentes às carbonilas de éster, que são observadas na região próxima a 1750 cm^{-1} . Como esta banda não foi observada, é possível dizer que esta ligação entre amido/goma não ocorreu durante o tratamento térmico. Sendo assim, os efeitos observados nas diferentes propriedades analisadas devem ser atribuídos ao incremento das interações, via pontes de hidrogênio, entre amido-goma e amido-amido. Sun et al. (2014) também não observaram a formação de ligações éster em espectros de FTIR de misturas de amido de milho e goma xantana tratadas por micro-ondas.

5.8.3 Microscopia óptica

Apesar de não ser possível observar a ocorrência de ligação éster nas amostras, é fato que durante o tratamento térmico com baixa umidade ocorreram interações que restringiram a absorção de água e o intumescimento do grânulo. Visando esclarecer melhor o fenômeno ocorrido, foram feitas as micrografias ópticas das amostras após suspensão em água (6% b. s.) e aquecimento a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 18).

Figura 18 – Micrografias de géis das amostras com e sem adição das gomas CMC e xantana, antes e após o tratamento térmico, sob luz normal e luz polarizada.

AN – amido nativo; ANTT – amido nativo após tratamento térmico; ACMC – Amido nativo com 1%CMC; ACMCTT – Amido nativo com 1%CMC após tratamento térmico; AX- Amido nativo com 1% Xantana; AXTT – Amido nativo com 1% Xantana após tratamento térmico.



Nas micrografias sob luz normal, a 60°C, é possível observar os grânulos inteiros, assim como as micrografias sob luz polarizada, à mesma temperatura, mostram a birrefringência dos grânulos não degradados.

Nas amostras a 80°C, é possível observar os grânulos já gelatinizados, perdendo sua forma inicial. Sob a luz polarizada, é possível perceber que a maioria dos grânulos perderam sua capacidade de birrefringência, mas alguns foram aparentemente protegidos pelas gomas durante o tratamento térmico e ainda exibiram a Cruz de Malta, o que pode ter resultado na restrição ao inchamento observado na Figura 16.

6 CONCLUSÃO

A extrusão de amido de milho com diferentes concentrações de CMC possibilitou o desenvolvimento de um ingrediente com alta viscosidade de pasta a frio, que pode ser utilizado em alimentos de preparo instantâneo. A inclusão da CMC durante o processamento teve a vantagem adicional de tornar o processo menos drástico, com menor requerimento de energia e menor desgaste do equipamento.

A associação amido/CMC teve um efeito sinérgico na viscosidade, que aumentou com o aumento da concentração da CMC. A presença da CMC não interferiu na retrogradação da amilopectina.

A amostra AECMC5 mostrou ser a de maior vantagem, pois não diferiu da amostra com 10 g 100 g⁻¹ de CMC, na maioria das análises. O fato de apresentar menor viscosidade, seria compensado pela sua maior facilidade de dispersão em água, o que facilitaria a sua aplicação em alimentos.

Não ocorreu modificação química via ligação éster quando se processou por extrusão misturas de amido/CMC, mas supõe-se que ocorreram interações fracas, como ligações de hidrogênio. O tratamento térmico com baixa umidade de amido de milho nativo adicionado de CMC também não provocou a formação de ligação éster. Assim, a restrição ao intumescimento dos grânulos pode ser explicada pela ocorrência de interações goma/amido, via ligações de hidrogênio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARON, R.; VAUCHEL, P.; KAAS, R.; ARHALIASS, A.; LEGRAND, J. **Chemical Engineering Science**, v. 65, 2010.

BELLO-PÉREZ, L. A.; MONTEALVO, M. G. M.; ACEVEDO, E. A. Almidón: definición, estructura y propiedades. In: LAJOLO, F. M.; MENEZES, E.W. **Carbohidratos em Alimentos Regionales Iberoamericanos**. São Paulo: Edusp, cap. 1, p. 17- 46, 2006.

BEMILLER, J.N., WHISTLER, R.L. Carbohydrates. In: FENNEMA, O.R. **Food Chemistry**. New York: Marcel Dekker, 1069p, 1996.

BENINCA, C. Emprego de técnicas termoanalíticas na análise de amidos nativos e quimicamente modificados de diferentes fontes botânicas. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

BILIADERIS, C.G. The structure and interactions of starch with food constituents. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, v. 69, n.1, p. 60-78, 1991.

BORRIES-MEDRANO, E., JAIME-FONSECA, M. R., AGUILAR-MÉNDEZ, M. A. Starch–guar gum extrudates: microstructure, physicochemical properties and in-vitro digestion. **Food Chemistry**, v. 194, p. 891-899, 2016.

CASALI, V. W. D.; SEDYAMA, M. A. N. Origem e botânica da mandioca-salsa. **Informe Agropecuário**, v. 19, p. 13-14, 1997.

CEREDA, M. P.; CHUZEL, G.C.; VILPOUX, O.; NUNES, O. L. G. da S. Modificação de fécula por fermentação. In: LIMA, U. de A. **Biotecnologia Industrial**, v. 3, cap. 20. São Paulo: Edgard Blucher, p. 413-417, 2001.

CHAISAWANG, M.; SUPHANTHARIKA, M. Effects of guar gum and xanthan gum additions on physical and rheological properties of cationic tapioca starch. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 61, n. 3, p. 288 -295, 2005.

CHAISAWANG, M.; SUPHANTHARIKA, M. Pasting and rheological properties of native and anionic tapioca starches as modified by guar gum and xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 20, n. 5, p. 641 –649, 2006.

CHAPLIN, M. **Hydrocolloids**. London South Bank University, 2006 Disponível em: <http://www.lsbu.ac.uk/water/hydro.html>. Acesso em 20 fev. 2006.

COLONNA, P.; MERCIER, C.; Macromolecular modifications of manioc starch components by extrusion cooking with and without. **Carbohydrate Polymers**, p. 87-108; 1983.

DEAGRO/FIESP - 1º levantamento USDA da safra 2016/17. **Informativo DEAGRO** - Maio/2016.

ELFSTRAND, L.; FRIGARD, T.; ANDERSSON, R.; ELIASSON, A.C.; JONSSON, M.; RESLOW, M.; WAHLGREN, M. Recrystallisation behaviour of native and processed

waxy maize starch in relation to the molecular characteristics. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 389-400, 2004.

FRANCO, C. M. L.; CABRAL, R. A. F.; TAVARES, D. Q. Structural and physicochemical characteristics of lintnerized native and sour cassava starches. **Starch/Stärke**, v. 54, p. 469-475, 2002.

GALLANT, D.J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P.M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, v.32, n. 3, p.177-191, 1997.

GUL, K.; RIAR, C.S.; BALA, A.; SIBIAN, M.S. Effect of ionic gums and dry heating on physicochemical, morphological, thermal and pasting properties of water chestnut starch, **Food Science and Technology** 59 p. 348-255, 2014.

HE, H.; ZHANG, Y.; HONG, Y.; GU, Z. Effects of hydrocolloids on corn starch retrogradation. **Starch/Stärke**, 67, 348–354, 2015.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: A Review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 3, p. 253-267, 2001.

HOSENEY, R. C. **Princípios de Ciência y Tecnología de losCereales**. Editora Acribia, S.A. Zaragoza – España, p. 321, 1991.

HOSENEY, R.C. **Principles of cereal: science and technology**. 2nd ed. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, c. 2, p. 29-64, 1994.

KARIM, A.A.; NADIHA, M.Z.; CHEN, F.K.; PHUAH, Y.P.;CHUI, Y.M.; FAZILAH, A. Pasting and retrogradation properties of alkali-treated sago starch. **Food Hydrocolloids**, v.22, p.1044-1053, 2008.

KITE, F. E., SCHOCH. T. J.. and LEACH. H. W. 1957. Granule swelling and paste viscosity of thick-boiling starches. **Bakers Digest**. 31(4):42-44.

KUNH, M.; ELSNER, G.; GRABER, S. Kochextrusion von StiirkemithHydrokolloiden, **Starch/Stärke**, v.41, p. 467-471, 1989.

LACERDA, L.G. **Uso de técnicas termoanalíticas na caracterização da hidrólise enzimática parcial de amidos de matérias-primas tropicais**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.

LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W Carbohidratosen alimentos regionalesiberoamericanos. São Paulo: EDUSP, 646 p, 2006.

LEHNINGER, A.L. **Princípios de Bioquímica**; coordenação da tradução Arnaldo Antônio Simões, Wilson Roberto Navega Lodi. 4^a ed. -São Paulo: Sarvier, 2006.

LI, Y.; SHOEMAKER, C. F.; MA, J.; SHEN, X.; ZHONG, F. Paste viscosity of rice starches of different amylose content and carboxymethylcellulose formed by dry heating and the physical properties of their films. **Food Chemistry**, v. 109 p. 616–623, 2008.

LIM, S.T.; HAN, J.A. LIM, H. S.; BEMILLER J. N. Modification of Starch by Dry Heating with Ionic Gums, **Cereal Chemistry** 79, p. 601-606, 2002.

LIM,H. S.; BEMILLER, J. N.; LIM, S.T. Effect of Dry Heating with Ionic Gums at Controlled pH on Starch Paste Viscosity, **Cereal Chemistry** 80 p.198–202, 2003.

LINEBACK, D. R. The starch granule: organization and properties. **Bakers Digest**, v. 58, n. 2, p. 16-21, 1984.

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.

MACHADO, G. O. **Preparação e caracterização de CMC e CMC graftizada**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, São Carlos. 102 p, 2000.

MARTINEZ, M.M., MACIAS, A.K., BELORIO, M.L., GÓMEZ, M., Influence of marine hydrocolloids on extruded and native wheat flour pastes and gels, **Food Hydrocolloids** 10.1016, 2014.

MERCIER, C.; LINKO, P.; HARPER, J. M.; Extrusion Cooking, **American Association of Cereal Chemists**, St Paul, Minnesota, USA, 1989.

MILADINOV, V.D.; HANNA, M.A. Apparent viscosity of co-extruded starch and xanthan gum, **Industrial Crops and Products** 5, p.183-188, 1996.

MILADINOV, V.D.; HANNA, M.A.; **Industrial Crops and Products**, 11, p. 51, 2000.

Miles, M. J., Morris, V. J., Orford, P. D., & Ring, S. G. The roles of amylase and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. **Carbohydrate Research**, 135, 271–281, 1985.

MUNHOZ, M. P.; WEBER, F. H.; CHANG, Y., K. Influência de hidrocolóides na textura de gel de amido de milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 3, p. 403 –406, 2004.

NARA, S.; KOMIYA, T. Studies on the relationship between water saturated state and crystallinity by diffraction method for moistened potato starch. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 35, p. 407-410, 1983.

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

PENNA, A. L. B. Hidrocolóides - Usos em Alimentos, Caderno de Tecnologia & Bebidas, UNESP, São José do Rio Preto, 2004.

PETERSON, D. G.; FULCHER, R. G. Variation in Minnesota HRS wheats: starch

granule size distribution. **Food Research International**, v. 34, p. 357-363, 2001.

POLESI, L.F. Amido resistente obtido a partir de amido de leguminosas e de seus hidrolisados, **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

PRAMODRAO, K.S.; RIAR, C.S. Comparative study of effect of modification with ionic gums and dry heating on the physicochemical characteristic of potato, sweet potato and taro starches, **Food Hydrocolloids** 35 p. 613-619, 2014.

REDDY, I.; SEIB, P.A. Modified Waxy Wheat Starch Compared to Modified Waxy Corn Starch. **Journal of Cereal Science**, v. 31, p. 25–39, 2000.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**, São Paulo: Edgard Blucher, 2004.

SÁNCHEZ-RIVERA, M.M.; GARCÍA-SUÁREZ, F.J.L.; VELÁZQUEZ DEL VALLE, M.; GUTIERREZ-MERAZ, F.; BELLO-PÉREZ, L.A. Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v.62, p. 50 - 56, 2005.

SAE-KANG, V.; SUPHANTHARIKA, M. Influence of pH and xanthan gum addition on freeze-thaw stability of tapioca starch pastes. **Carbohydrate Polymers** 65 371–380, 2006.

SERENO, N. M.; HILL, S.E.; MITCHELL, J.R. Impact of the extrusion process on xanthan gum behavior, **Carbohydrate Research** 342, p. 1333–1342, 2007

SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, **CB Química Orgânica**, v. 2. LTC, Rio de Janeiro, 644p, 2012.

SONG, J.Y.; KWON, J. Y.; CHOI, J.; KIM, Y. C.; SHIN, M. Pasting properties of non-waxy rice starch-hydrocolloid mixtures. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 58, n. 5, p. 223 –230, 2006.

SUN, Q.; SI, F.; XIONG, L.; CHU, L. Effect of dry heating with ionic gums on physicochemical properties of starch, **Food Chemistry** 136 p. 1421–1425, 2013.

van SOEST, J. J. G.; ESSER, P. _ J. Influence of amylose-amylopectin ration on properties of extruded starch plastic sheets. **Pure and Applied Chemistry**, v.34, n.9, p 1665-1689, 1997.

van SOEST, J. J. G., VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Tibtech**, v. 15, p. 208-213, 1997.

WEBER, F. H.; QUEIROZ, F.P.C.; CHANG, Y.K. Estabilidade de géis de amido de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose adicionados de gomas guar e xantan durante os processos de congelamento e descongelamento, **Ciência e Tecnologia de Alimentos** 28, p. 413-417, 2008.

XIE, F.; YU, L.; LIU, H.; CHEN, L.. Starch modification using reactive extrusion. **Starch/Stärke**, v.58, p.131-139, 2006.

YONEMOTO, P.G. **Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de Ciência e Tecnologia em Alimentos) – Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2006.

YOSHIMURA, M.; TAKAYA, T.; NISHINARI, K. Effects of Konjac-Glucomannan on the Gelatinization and Retrogradation of Corn Starch As Determined by Rheology and Differential Scanning Calorimetry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 44, 1996.

ZHANG, X.; CHEN, Y.; ZHANG R.; ZHONG, Y.; LUO, Y.; XU, S.; JIANCHAO, L.; XUE, J.; GUO, D. Effects of extrusion treatment on physicochemical properties and in vitro digestion of pregelatinized high amylose maize flour. **Journal of Cereal Science** v. 68 2016.

ZOBEL, H. F. X-ray Analysis of Starch granules, in *Methods in carbohydrate chemistry*. In R. L. Whistler, R. J. Smith, J. N. BeMiller (Vol. 4 Eds.) (pp. 109- 113). Orlando FL: Academic Press, Inc, 1964.