



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS



EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO QUÍMICA POR OXIDAÇÃO DE AMIDO DE PINHÃO (*Araucaria angustifolia*)

Leilane Costa de Conto
Engenheira Agrônoma

Prof. Dr. Yoon Kil Chang
Orientador

Prof. Dr. Manuel Salvador Vicente Plata Oviedo
Co-orientador

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção de título de Mestre em Tecnologia de Alimentos

Campinas - SP
2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

C768e Conto, Leilane Costa de
Extração, caracterização e modificação química por oxidação de
amido de pinhão (*Araucaria angustifolia*) / Leilane Costa de Conto. --
Campinas, SP [s.n.], 2009.

Orientador: Yoon Kil Chang
Co-orientador: Manuel Salvador Vicente Plata Oviedo
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Amido. 2. Pinhão. 3. Extração. 4. Oxidação. 5.
Hipoclorito de sódio. I. Chang, Yoon Kil. II. Plata Oviedo, Manuel
Salvador Vicente. III. Universidade Estadual de Campinas.Faculdade
de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

(curs/fea)

Título em inglês: Extraction, characterization and chemistry modification by oxidation of
brazilian pine (*Araucaria angustifolia*) starch

Palavras-chave em inglês (Keywords): Starch, Brazilian pine, Extraction, Oxidation, Sodium
hypochlorite

Titulação: Mestre em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora: Yoon Kil Chang
Caroline Joy Steel
Célia Maria Landi Franco

Programa de Pós Graduação: Programa em Tecnologia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Yoon Kil Chang
Orientador

Prof^a. Dr^a. Caroline Joy Steel
Membro

Prof^a. Dr^a. Célia Maria Landi Franco
Membro

Prof^a. Dr^a. Maria Tereza Clerice
Membro suplente

Prof. Dr. Ahmed Attia El Dash
Membro suplente

Campinas, de de 2009

Dedico aos meus pais, Maria das Graças
Costa de Conto e Luiz Domingos de Conto.

AGRADECIMENTOS

À Deus

À minha família, pelo apoio incondicional.

Aos Professores Yoon Kil Chang pela orientação e Manuel Plata Oviedo pela co-orientação e apoio nas horas mais necessárias.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A Universidade Estadual de Campinas e a Faculdade de Engenharia de Alimentos pela oportunidade de aprimorar meus conhecimentos.

Aos membros da banca.

Aos professores Flavio, Caroline, Silene, Marley, Homero, Lireny, Florência, Maria Isabel e Maria Teresa pela ajuda preciosa.

A todos meus amigos do Laboratório de Tecnologia de Cereais, em especial ao Marcio pelas várias horas de auxílio e discussões e a Eliza, Alessandra e Débora pelo auxílio na parte prático.

Aos meus amigos, Dani, Milena, Francine, Daiana, Carol, Carlos, Bruno, pelo companheirismo, apoio e por acreditarem em mim.

Aos colegas do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Unicamp.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
ÍNDICE DE APÊNDICES.....	xix
RESUMO.....	xxi
ABSTRACT	xxiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Pinhão	5
2.2 Conservação do pinhão.....	8
2.3 Amido de pinhão	9
2.3.1 Composição química do amido de pinhão.....	12
2.3.2 Métodos de extração e rendimento do amido de pinhão.....	13
2.3.3 Propriedades tecnológicas do amido de pinhão.....	14
2.3.3.1 Gelatinização.....	14
2.3.3.2 Capacidade de ligação de água fria, poder de intumescimento e solubilidade	15
2.3.3.3 Viscosidade de pastas de amido de pinhão	16
2.3.3.4 Retrogradação.....	17
2.3.3.5 Claridade de pasta	18
2.4 Amidos modificados	19

2.4.1 Modificação química de amido de pinhão	20
2.4.2 Amidos modificados por oxidação com hipoclorito de sódio	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1 Matérias primas.....	27
3.2 Procedimento experimental.....	27
3.3 Processo de descascamento	28
3.3.1 Cinética de secagem.....	28
3.3.2 Escolha do binômio tempo/temperatura de secagem	28
3.4 Caracterização da matéria-prima	29
3.4.1 Composição química dos pinhões.....	30
3.4.1.1 Determinação de umidade	30
3.4.1.2 Determinação de cinzas	30
3.4.1.3 Determinação de fibra bruta	30
3.4.1.4 Determinação do teor protéico	30
3.4.1.5 Determinação do teor de lipídios.....	31
3.4.1.6 Determinação do teor de amido e açúcares.....	31
3.4.1.7 Determinação de carboidratos	31
3.4.2 Caracterização física.....	31
3.5 Processo de extração e rendimento do amido de pinhão	32
3.5.1 Rendimento de extração	35
3.5.2 Cor dos amidos extraídos.....	35
3.6 Caracterização físico-química do amido de pinhão.....	35
3.6.1 Determinação de umidade	36
3.6.2 Determinação de cinzas	36

3.6.3 Determinação de fibra bruta	36
3.6.4 Determinação do teor protéico	36
3.6.5 Determinação do teor de lipídios	36
3.6.6 Determinação do teor de amido e açúcares	36
3.6.7 Determinação de carboidratos	37
3.6.8 Determinação do teor de amilose e amilopectina	37
3.6.9 Microscopia de luz polarizada	37
3.7 Amido oxidado	38
3.7.1 Delineamento experimental	38
3.7.2 Caracterização do amido oxidado	40
3.7.2.1 Índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA)	40
3.7.2.2 Propriedades viscoamilográficas	41
3.7.2.3 Força de gel	41
3.7.2.4 Teor de carbonilas e carboxilas	42
3.7.2.5 Acidez e pH	43
3.7.2.6 Teores de umidade e cinzas	44
3.7.2.7 Cor dos amidos oxidados	44
3.7.2.8 Teor de amilose	44
3.7.2.9 Claridade de pasta	44
3.8 Análise estatística	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 Caracterização da matéria-prima	47
4.2 Processo de descascamento	48
4.2.1 Cinética de secagem	48

4.2.2 Binômio tempo/temperatura de secagem.....	51
4.3. Processo de extração de amido	53
4.3.1. Rendimento de extração	53
4.3.2. Cor dos amidos extraídos.....	55
4.4 Caracterização do amido de pinhão	58
4.4.1 Composição química.....	58
4.4.2 Microscopia de luz polarizada	60
4.5 Amido oxidado.....	61
4.5.1 Índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA)..	61
4.5.2 Propriedades viscoamilográficas.....	65
4.5.3 Força de gel	69
4.5.4 Teor de carbonilas e carboxilas.....	70
4.5.5 Acidez e pH.....	75
4.5.6 Cor dos amidos oxidados	75
4.5.7 Teor de amilose.....	77
4.5.8 Claridade de pasta	80
5 CONCLUSÕES	87
6 APÊNDICES.....	89
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Composição média do pinhão inteiro, apenas o endosperma e do amido após extração e secagem.	7
Tabela 2. Composição química (g/100g em base seca) de amido nativo de pinhão.	12
Tabela 3. Características viscográficas de pastas de 3 g de amido de pinhão em 28 g de massa final, analisado no RVA segundo Programa Padrão 1.....	17
Tabela 4. Ensaio realizado para a determinação do binômio tempo/temperatura de secagem dos pinhões.....	29
Tabela 5. Níveis das variáveis concentração de cloro ativo e temperatura de reação do planejamento fatorial completo 2^2 com 4 pontos axiais e 4 pontos centrais.....	38
Tabela 6. Planejamento fatorial completo 2^2 com 4 pontos axiais e 4 pontos centrais.....	39
Tabela 7. Composição centesimal dos pinhões (semente e endosperma) estocados e não estocados utilizados durante os experimentos (em base úmida).	47
Tabela 8. Resultados obtidos para o índice de solubilidade em água (%), perda de umidade (%) das farinhas dos pinhões e tempo de descascamento dos pinhões nos tratamentos testados e tratamento padrão sem passar por estufa.....	52
Tabela 9. Valores de rendimentos de extração de amido conforme método proposto e estocagem de pinhão, com respectivos desvios e coeficientes de variação (valores em base seca).....	54

Tabela 10. Valores médios e desvios dos parâmetros de coloração das amostras de amido de pinhão conforme método proposto, amido de milho e amido de mandioca.....	57
Tabela 11. Composição química média do amido nativo de pinhão estocado por 12 meses.....	59
Tabela 12. Índice de solubilidade em água e índice de absorção de água de amido de pinhão nativo e com diferentes níveis de modificação por oxidação com hipoclorito de sódio.	62
Tabela 13. Modelo de regressão e coeficiente de regressão (R^2) do índice de solubilidade em água de amido de pinhão com diferentes níveis de modificação por oxidação com hipoclorito de sódio.	63
Tabela 14. Características viscoamilográficas (viscosidade máxima, mínima e final) do amido de pinhão nativo e com diferentes níveis de modificação por oxidação com hipoclorito de sódio.	66
Tabela 15. Características viscoamilográficas (<i>Setback</i> e <i>Breakdown</i>) do amido de pinhão nativo e com diferentes níveis de modificação por oxidação com hipoclorito de sódio.....	68
Tabela 16. Força de géis de amido de pinhão nativo e com diferentes níveis de modificação por oxidação com hipoclorito de sódio e em diferentes temperaturas.	70
Tabela 17. Teores de carbonilas e carboxilas de amido de pinhão nativo e com diferentes níveis de modificação por oxidação com hipoclorito de sódio e em diferentes temperaturas.	71
Tabela 18. Modelo de regressão e coeficiente de regressão (R^2) dos teores de COOH/100GU e COH/100GU no amido de pinhão oxidado com hipoclorito de sódio.....	72
Tabela 19. Valores dos parâmetros de cor das amostras de amido de pinhão nativo e oxidado com hipoclorito de sódio em diferentes temperaturas de reação.	76

Tabela 20. Teores de amilose (% em base seca) do amido de pinhão nativo e oxidado com hipoclorito de sódio e sob diferentes temperaturas.....	78
Tabela 21. Modelo de regressão e coeficiente de regressão (R^2) para o teor de amilose de amido de pinhão oxidado.	79
Tabela 22. Valores de transmitância (%) a 650 nm dos géis de amido de pinhão nativo e oxidado com hipoclorito de sódio e sob diferentes temperaturas de reação (1 hora depois do preparo dos géis e com estocagem de 24 horas a 4 °C).....	81
Tabela 23. Modelo de regressão e coeficiente de regressão (R^2) dos percentuais de transmitância de luz (650 nm) de amido de pinhão com diferentes níveis de modificação por oxidação com hipoclorito de sódio.	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Pinha, brácteas e pinhões provenientes da <i>Araucaria angustifolia</i>	6
Figura 2. Estrutura molecular da amilose e da amilopectina, cadeias formadoras do amido. (Fonte: Ciacco; Cruz, 1982).....	11
Figura 3. Características viscográficas de suspensão de amido (6%) de pinhão, milho e mandioca. (Fonte: Cereda; Wosiacki, 1985).....	17
Figura 4. Modo de atuação do cloro e seus derivados no processo de oxidação dos carboidratos. (Fonte: Patel et al.,1973)	25
Figura 5. Amostragem dos pinhões utilizada para a caracterização de formato e dimensões do lote.	32
Figura 6. Método de extração proposto por Wosiacki e Cereda (1985).	33
Figura 7. Método de extração proposto por Teixeira et al. (1998), adaptado para pinhão.	34
Figura 8. Método de extração proposto por Bello-Pérez et al. (2006).....	34
Figura 9. Curvas de cinética de secagem dos pinhões nas temperaturas de 63°C (■), 70°C (▲) e 80°C (◆).	50
Figura 10. Linearização dos valores de massa experimentais na temperatura de 63°C, modelo matemático e coeficiente de regressão (R^2).	50
Figura 11. Linearização dos valores de massa experimentais na temperatura de 70°C, modelo matemático e coeficiente de regressão (R^2).	51
Figura 12. Linearização dos valores de massa experimentais na temperatura de 80°C, modelo matemático e coeficiente de regressão (R^2).	51
Figura 13. Amostras de amido de pinhão estocado conforme método de extração, amidos de milho e de mandioca.....	56

Figura 14. Micrografias do amido de pinhão. (A) e (C) Micrografias com 100x e 40x de aumento, respectivamente; (B) e (D) Micrografias com luz polarizada nos aumentos de 100x e 40x, respectivamente.....	60
Figura 15. Efeitos da concentração de cloro ativo e da temperatura na alteração do ISA de amido de pinhão oxidado.....	64

ÍNDICE DE APÊNDICES

Apêndice 1A. Análise de Variância (ANOVA) do modelo matemático para o índice de solubilidade em água do amido de pinhão modificado quimicamente com hipoclorito de sódio.	89
Apêndice 2A. Análise de Variância (ANOVA) do modelo matemático para o conteúdo de carboxilas (COOH) do amido de pinhão modificado quimicamente com hipoclorito de sódio.....	90
Apêndice 2B. Análise de Variância (ANOVA) do modelo matemático para o conteúdo de carbonilas (COH) do amido de pinhão modificado quimicamente com hipoclorito de sódio.	91
Apêndice 3A. Análise de Variância (ANOVA) do modelo matemático para o teor de amilose do amido de pinhão modificado quimicamente com hipoclorito de sódio.....	92
Apêndice 4A. Análise de Variância (ANOVA) do modelo matemático para o percentual de transmitância de luz (650 nm) no dia 1 do amido de pinhão modificado quimicamente com hipoclorito de sódio.	93
Apêndice 4B. Análise de Variância (ANOVA) do modelo matemático para o percentual de transmitância de luz (650 nm) no dia 2 do amido de pinhão modificado quimicamente com hipoclorito de sódio.	94

RESUMO

O pinhão, semente da *Araucaria angustifolia* (Betortoloni, Otto Kuntze), possui alto teor de carboidratos, principalmente amido. A literatura escassa e contraditória, em alguns pontos, indica a necessidade de um conhecimento aprofundado sobre as características do amido de pinhão, principalmente voltado ao método de extração e à modificação química para a obtenção de características específicas para sua aplicação. O presente trabalho procurou: estudar a extração de amido de pinhão por três metodologias distintas (Wosiacki e Cereda, Bello-Pérez et al. e Teixeira et al. - modificada) com e sem estocagem prévia dos pinhões; estudar as propriedades químicas, físicas e reológicas do amido nativo de pinhão extraído de sementes armazenadas por longos períodos e estudar o efeito da temperatura de processo e da concentração de cloro ativo na modificação química por oxidação nas principais propriedades do amido de pinhão. Todos os dados obtidos foram avaliados estatisticamente por análise de variância e teste de médias de Tukey ($p \leq 0,05$). Das três metodologias de extração utilizadas para pinhões *in natura* com 0 e 12 meses de estocagem, o método proposto por Bello-Pérez et al. (2006) foi considerado o mais apropriado a ser utilizado na extração do amido devido ao maior rendimento observado após a constatação de que o tempo de estocagem influencia nas características de rendimento e coloração do amido de pinhão. O amido de pinhão obtido por este método apresentou 14,37% de umidade, 0,06% de proteínas, 0,29% de fibra bruta, 0,06% de matéria mineral, 1,34% de lipídios e 27,25% de amilose (b.s). Os grânulos do amido de pinhão foram de tamanhos e formatos irregulares, predominando as formas arredondadas e ovais, com presença marcante da cruz de Malta. Na oxidação do amido do pinhão, amostras foram tratadas com hipoclorito de sódio nas concentrações de 0,5 g, 1,0 g, 2,25 g, 3,5 g e 4 g de cloro ativo por 100 g de amido nas temperaturas de 20 °C, 23 °C, 32 °C, 41 °C e 45 °C. O efeito das variáveis independentes foi avaliado através do Método de Superfície de Resposta, seguindo um Delineamento Composto Central

Rotacional 2^2 , com 4 pontos centrais e 4 pontos axiais. A aplicação de hipoclorito de sódio no amido de pinhão obtido de matéria-prima estocada, extraído segundo Bello-Pérez et al., proporcionou modificações nas suas principais propriedades tecnológicas. A concentração de cloro ativo exerceu efeito significativo sobre o índice de solubilidade em água, o teor de carboxilas e carbonilas, o teor de amilose e o percentual de transmitância de luz (650 nm) do amido de pinhão. O efeito da temperatura como variável independente foi observado apenas no índice de solubilidade em água, no teor de carbonilas e no percentual de transmitância de luz (650 nm) do amido de pinhão. A oxidação foi mais intensa quando o amido foi tratado com 3,5% de cloro ativo, seguido do tratamento com 4% de cloro ativo, onde foram observados o aumento no teor de carboxilas e carbonilas e a redução do teor de amilose.

Palavras-chave: amido, pinhão, extração, oxidação, hipoclorito de sódio.

ABSTRACT

CONTO, L. C. **Extraction, characterization and chemistry modification by oxidation of brazilian pine (*Araucaria angustifolia*) starch.** 2009. 108p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

The Brazilian pine, seed of *Araucaria angustifolia* (Betortoloni, Otto Kuntze), has a high carbohydrate content, principally starch. The literature is scarce and contradictory in some points, indicating the need for a profound understanding of the characteristics of the starch of this pine, mainly with respect to extraction methods and to chemical modification to obtain specific characteristics for defined applications. The present study aimed at the following: to study the extraction of starch from Brazilian pine seeds by three distinct methodologies (Wosiacki & Cereda, Bello-Pérez et al. and Teixeira et al. - modified) with and without storage of the seeds; to study the chemical, physical and rheological properties of the native starch extracted from seeds stored for long periods, and to study the effect of the process temperature and active chlorine concentration on the chemical modification by oxidation of the main properties of the Brazilian pine starch. All the data obtained were statistically evaluated using the variance analysis and Tukey's means test ($p \leq 0.05$). Of the three extraction methodologies used on *in natura* Brazilian pine seeds stored from 0 to 12 months, the method proposed by Bello-Pérez et al. (2006) was considered to be the best for the extraction of starch, after showing that the storage time influences the characteristics of yield and color of the pine starch. The Brazilian pine starch obtained presented 14.37% moisture content, 0.06% proteins, 0.29% crude fiber, 0.06% mineral matter, 1.34% lipids and 27.25% amylose (d.w.b.). The starch granules showed irregular sizes and forms, oval and rounded forms predominating, with a marked presence of the Maltese cross. In the oxidation of the pine starch, the following concentrations of sodium hypochlorite were used: 0.5 g, 1.0 g, 2.25 g, 3.5 g and 4 g of active

chlorine per 100 g starch, at temperatures of 20 °C, 23 °C, 32 °C, 41 °C and 45 °C. The effect of the independent variables was evaluated using response surface methodology with a complete compound rotational design (2^2 with 4 central points and 4 axial points). The application of sodium hypochlorite to pine starch extracted from the stored raw material, extracted according to Bello-Pérez et al. (2006), resulted in modifications of the principle technological properties. The active chlorine concentration exerted a significant effect on the water solubility index, the carbonyl and carboxyl contents, the amylase content and the percentage of light transmittance (650 nm) of the Brazilian pine starch. The effect of temperature as an independent variable was only observed on the water solubility index, the carbonyl content and the percentage of light transmittance (650 nm) of the Brazilian pine starch. Oxidation was more intense when the starch was treated with 3.5% active chlorine, followed by the treatment with 4% active chlorine, where increases in the carboxyl and carbonyl contents and reductions in the amylase content were observed.

Keywords: starch, Brazilian pine, extraction, oxidation, sodium hypochlorite.

1 INTRODUÇÃO

O amido, polissacarídeo considerado de baixo custo, é amplamente utilizado na indústria de alimentos como agente espessante e gelificante (THEBAUDIN; LEFEBVRE; DOUBLIER, 1998; RODRIGUEZ-HERNÁNDEZ et al., 2006; MILLAN-TESTA et al., 2005).

A estimativa do consumo mundial de amido indica um forte crescimento para os próximos anos, com a passagem da produção de 60 milhões para 70 milhões de toneladas em 2010 (VILPOUX, 2005b).

Segundo Moorthy (2002), esforços substanciais têm sido realizados na busca de fontes alternativas de amido, visando estudar sua funcionalidade, características reológicas e propriedades físico-químicas para possibilitar seu uso.

O pinhão, semente da *Araucaria angustifolia* (Bettoni, Otto Kuntze), é considerado excelente fonte energética e nutritiva, devido a sua constituição em carboidratos, principalmente amido, se mostrando assim uma excelente fonte deste ingrediente para o uso industrial, além do apelo ambientalista para a preservação desta espécie que vem sendo devastada por anos (OLIVEIRA et al., 2006a).

O pinhão é uma matéria-prima sazonal e exige estocagem sob refrigeração ou congelamento para permanecer viável para alimentação. Durante o período de estocagem, as sementes sofrem rápida perda de sua viabilidade fisiológica, com a redução do grau de umidade (AQUILA E FERREIRA, 1984; FARRANT et al., 1989; FOWLER et al., 1998). Todavia, esta não é uma limitação para o consumo na forma de alimento, principalmente se ocorrer o processamento destas sementes na forma de derivados como o amido.

O amido nativo pode sofrer modificações químicas, físicas e/ou enzimáticas para a melhor adaptação ao uso industrial, trazendo mudanças tecnológicas (CIACCO; CRUZ, 1982).

As modificações químicas dos amidos são realizadas para obtenção de produtos amiláceos com propriedades necessárias para usos específicos (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

Segundo Vilpoux (2005a), no ano de 2001, foram consumidos no Brasil 1,60 milhões de toneladas de amido e destes apenas 180 mil toneladas foram de amidos modificados. A maioria destes amidos modificados foi destinada à indústria de papel. O mercado de amido modificado destinado às indústrias de alimentos atingiu um montante de 20 mil toneladas no ano de 2002, além de 50 mil toneladas de polvilho azedo. Os principais destinos dos amidos modificados nas indústrias alimentícias foram a produção de molhos, pratos prontos, carnes processadas, alimentos refrigerados como substituto de matéria-graxa, produtos refrigerados armazenados em condições ácidas, produtos congelados e produtos esterilizados.

A modificação química por oxidação ocasiona alterações das propriedades funcionais de interesse industrial, tais como a capacidade de geração de pastas fluidas com alto teor de sólidos, elevada transparência e resistência à retrogradação (TORNEPORT et al, 1990; WING, 1994).

A literatura escassa e contraditória, em alguns pontos, indica a necessidade de um conhecimento aprofundado sobre as características do amido de pinhão, principalmente voltado ao método de extração e à modificação química para a obtenção de características específicas para sua aplicação.

Com base nas discrepâncias encontradas a respeito das principais características do amido de pinhão e variados métodos de extração, na inexistência de derivados de pinhão para comercialização, na possibilidade de reaproveitamento de matéria prima com elevado tempo de estocagem e na

obtenção e caracterização de um amido com características particulares (amido de pinhão nativo e modificado), este trabalho teve por objetivos:

- Comparar três metodologias distintas para a extração de amido de pinhão, sem e após longo período de estocagem;
- Estudar as propriedades químicas, físicas e reológicas do amido de pinhão, sendo a matéria-prima estocada por longo período;
- Verificar o efeito da modificação química por oxidação em distintas condições de processamento nas propriedades tecnológicas do amido de pinhão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Pinhão

O pinhão é a semente da *Araucaria angustifolia* (Bettoni, Otto Kuntze), conhecida popularmente por pinheiro-do-Paraná ou simplesmente como araucária, sendo a única espécie do gênero existente no Brasil de forma natural, com a produção desta semente (SHIMIZU; OLIVEIRA, 1981).

A araucária é uma gimnosperma da família Araucariáceas originária da América do Sul. No Brasil, ela está difundida nos estados de Minas Gerais, São Paulo, Rio de Janeiro e, principalmente, nos estados da região Sul (Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul).

A *Araucaria angustifolia* é uma espécie amplamente distribuída e, por isso, ocorre uma vasta diferenciação em raças locais ou ecotipos (GURGEL; GURGEL, 1965), descritos por Reitz e Klein (1966, apud CARVALHO, 1994) em variedades como: *elegans*, *sancti josephi*, *angustifolia*, *caiova*, *indehiscens*, *nigra*, *striata*, *semi-alba* e *alba*.

Devido à sua difusão por extensas áreas, a sua exploração indiscriminada colocou-a na lista oficial das espécies da flora brasileira ameaçadas de extinção (BRASIL, 1992). Dos 20 milhões de hectares originalmente cobertos pela Mata de Araucária, restam, atualmente, cerca de 2% dessa área (ANGELI, 2003). Na região sul do Brasil, devido ao intenso desmatamento nas últimas décadas, o seu cultivo tem recebido forte incentivo por parte de órgãos governamentais, estaduais e municipais, ligados ao meio ambiente e à agricultura (AMARANTE et al., 2007).

O fruto da araucária é conhecido como pinha, e contém de 10 a 150 pinhões (Figura 1). Estes apresentam coloração marrom escura brilhante e possuem aproximadamente seis centímetros de comprimento, dois centímetros de largura e forma característica, sua produção ocorre no início do inverno em florestas nativas, que servem de alimento para aves, animais silvestres e homens (ARAUCARIA, 2007).



Figura 1. Pinha, brácteas e pinhões provenientes da *Araucaria angustifolia*.
(Fonte: Gama, 2004).

O pinhão apresenta, aproximadamente 36% de amido, 5% de fibra, 3% de proteínas, 1% de lipídios e 2,4% de açúcares solúveis na matéria crua, além de ser fonte de cobre e magnésio (CORDENUNSI et al., 2004).

Já, segundo Stahl (2003), a amêndoa do pinhão (endosperma) apresenta 84,41% de carboidratos em sua composição, 6,55% de proteínas e menos de 0,3% de lipídios, enquanto Gama (2006) encontrou valores de 71,5% de carboidratos, 8,5% de proteínas e 1% de lipídios.

Na Tabela 1, são apresentados os valores da composição química do pinhão, observados por Wosiacki e Cereda (1985), comparando os valores de

composição da semente, do endosperma (semente descascada e desgerminada) e do amido por eles extraído.

Tabela 1. Composição média do pinhão inteiro, apenas o endosperma e do amido após extração e secagem.

	Semente	Endosperma	Amido
Umidade (%)	25,00	38,10	12,00
Casca (%)	34,38	-	-
Proteína (%)	3,25	5,00	0,07
Extrato Etéreo (%)	1,17	1,80	0,88
Amido (%)	21,87	33,33	86,80

Fonte: Wosiacki e Cereda (1985).

O pinhão é composto de uma dupla camada celulósica que reveste o endosperma. Destas a camada mais externa é espessa e a interna é fina e fortemente aderida, representando 35% da massa total dos pinhões (WOSIACKI E CEREDA, 1985). Ambas são de difícil remoção, o que exige esforços para desenvolver um método de descascamento eficaz para a utilização de seus subprodutos.

Normalmente, o pinhão é consumido cozido ou assado, sendo a comercialização de seus derivados quase inexistente. Segundo Oliveira et al. (2006a), novos produtos derivados de pinhão, como a utilização de seu amido, podem consolidar a sua cadeia produtiva e garantir a preservação desta espécie ameaçada de extinção.

2.2 Conservação do pinhão

A conservação pós-colheita do pinhão, como semente, é dificultada pela sua natureza recalcitrante (CORBINEAU et al., 1997; RAMOS et al., 1988; SALMEN-ESPINDOLA et al., 1994; TOMPSETT, 1993). Ocorre rápida perda de sua viabilidade fisiológica com a redução do grau de umidade (AQUILA e FERREIRA, 1984; FARRANT et al., 1989; FOWLER et al., 1998). Todavia, esta não é uma limitação para seu consumo na forma de alimento. Amarante et al. (2007) trabalharam com conservação pós-colheita de pinhões durante três meses e observaram que em temperaturas de refrigeração os pinhões apresentaram menor taxa respiratória e produção de etileno insignificante, indicando o armazenamento destas sementes sob estas condições para o consumo humano. Não se encontram na literatura experimentos com maiores tempos de estocagem.

A secagem com ar aquecido é um processo antigo utilizado para preservar alimentos, no qual o sólido a ser seco é exposto a uma corrente de ar quente que flui continuamente e, assim, a umidade é removida. Apesar de garantir a estabilidade do alimento por longos períodos de estocagem, decréscimos na qualidade do produto final podem ser observados, tais como: dureza excessiva, degradação da cor, aroma e sabor (RATTI, 2001).

Durante o processo de secagem, as sementes sofrem alterações físicas provocadas por gradientes de temperatura e umidade, podendo atingir níveis considerados prejudiciais. Segundo Garcia et al. (2004), a sensibilidade das sementes aos danos térmicos é função da espécie, do genótipo, da temperatura de secagem, do teor de umidade, do tempo de exposição e da velocidade de secagem. Estes danos podem gerar fissuras e tornar as sementes quebradiças durante o beneficiamento e ainda, ocasionar uma redução no número de grânulos de amido próximos ao eixo embrionário (CAVARIANI, 1996).

Para a realização da secagem de maneira adequada são necessários os conhecimentos sobre as características referentes às dimensões das sementes, forma, massa específica, propriedades térmicas e, principalmente a umidade de equilíbrio (FERREIRA, 2003).

Vários modelos matemáticos são utilizados para representação do comportamento da secagem de produtos agrícolas. Esses modelos podem ser classificados como: empíricos e semi-empíricos (LIMA et al., 2007). Dentre eles, podem-se citar os modelos descritos por Page (1949), Thompson et al. (1968), o modelo logarítmico, entre outros (FERREIRA, 2003).

Nenhum trabalho foi encontrado na literatura referente à secagem de pinhões para elevar seu tempo de conservação ou para facilitar seu beneficiamento para posterior extração de seu amido.

2.3 Amido de pinhão

Nas sementes da maioria dos vegetais superiores, o amido é a principal reserva de carboidratos, sendo insolúvel em água (FRANCO, 1993). Nos endospermas de cereais e leguminosas, em tubérculos de batata, e outros órgãos de reserva, o amido é depositado na forma de grânulos que variam seu tamanho entre 1 a 100 μm , também variando em sua forma conforme a origem botânica e a maturidade da planta (BILIADERIS, 1989). Estes grânulos são particularmente cristalinos, dos quais a composição química e estrutura macromolecular também variam com a espécie vegetal (PAREDEZ-LOPÉZ; BELLO-PÉREZ.; LÓPEZ, 1993).

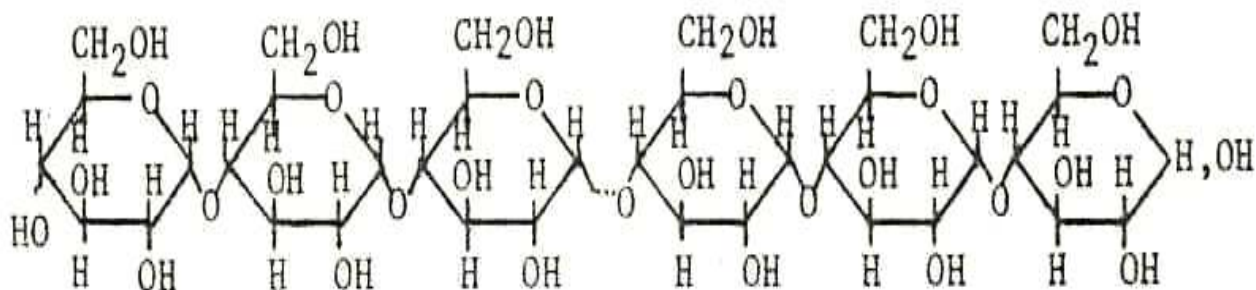
O amido é a mistura polimérica de moléculas de D-glicose unidas por ligações α -1,4 e α -1,6, arrançados em cadeias lineares e ramificadas e uma pequena quantidade de constituintes não-carboidratos. Esta polimerização origina as duas frações básicas formadoras do amido: a amilose e a amilopectina (ASCHERI, 1987; BILIADERIS, 1989).

A amilose é constituída de moléculas de glicose unidas somente por ligações α -1,4 formando uma cadeia linear, enquanto a amilopectina é constituída de pequenas cadeias unidas por ligações α -1,4, formadas de aproximadamente 20 unidades de glicose, e 4 a 6% de pontos de ligações α -1,6 que a tornam ramificada (Figura 2) (EDUARDO, 2002).

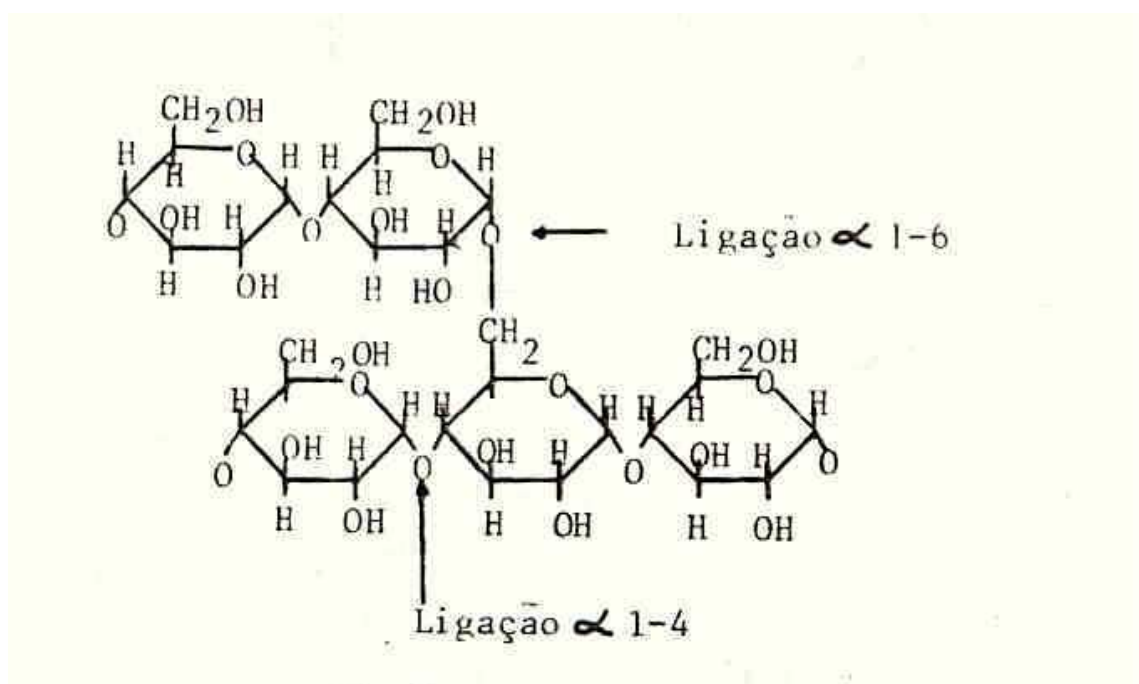
As moléculas lineares e ramificadas do grânulo de amido encontram-se associadas por pontes de hidrogênio ou por pontes hidratadas que resultam em micelas com orientação radial e áreas cristalinas em graus de ordem variada. As micelas interconectadas tridimensionalmente por segmentos das moléculas individuais em diversas áreas, sendo que a força global desta rede micelar é responsável pelo comportamento do amido em água (LEACH, 1965 apud STAHL, 2003).

Geralmente, os amidos de diferentes origens apresentam de 20 a 30% de amilose e 70 a 80% de amilopectina, salvo exceções como amidos cerosos (DOMINGUES, 2002). Esta proporção influencia diretamente na funcionalidade dos amidos, principalmente por sua organização física dentro da estrutura granular (PAREDEZ-LOPÉZ; BELLO-PÉREZ; LÓPEZ, 1993).

Segundo Wosiacki e Cereda (1985), em estudo sobre a caracterização do amido de pinhão em comparação com amido de milho e amido de mandioca, o pinhão possui grânulos de amido de tamanho inferior ao amido de mandioca, formato esférico e com superfície irregular. Apresenta *hilum* escuro e central, com fissuras radiais e ausência de halo concêntrico, podendo ser considerado similar aos grânulos das plantas da família *Leguminosae*. Características semelhantes foram encontradas por Stahl et al. (2007). Bello-Pérez et al. (2006) determinaram por microscopia eletrônica de varredura que o amido de pinhão é uma mistura de grânulos ovais e redondos, com o tamanho variando de 10 a 25 μ m.



Amilose



Amilopectina

Figura 2. Estrutura molecular da amilose e da amilopectina, cadeias formadoras do amido. (Fonte: Giacco; Cruz, 1982).

Na literatura, são encontradas porcentagens de amilose que variam de 22,3 a 29,6% para o amido de pinhão (WOSIACKI ; CEREDA, 1985; BELLO-PÉREZ et al., 2006; STAHL et al., 2007; CORDENUNSI et al. 2004), que implica em importante papel nas suas propriedades físico-químicas e funcionais.

2.3.1 Composição química do amido de pinhão

Segundo Wosiacki e Cereda (1985), o amido de pinhão se apresenta de cor branca, dependente da eficiência na retirada da película que reveste o endosperma, é inodoro, e contém 0,08% de cinzas, sendo que 0,047% é fósforo.

Segundo Stahl et al. (2007), o amido de pinhão apresenta a composição química mostrada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química (g/100g em base seca) de amido nativo de pinhão.

Amido de pinhão nativo	
Amilose (%)	23,54 $\pm$ 1,74
Cinzas (%)	0,32 $\pm$ 0,09
Fibras (%)	0,86 $\pm$ 0,40
Lipídios (%)	0,22 $\pm$ 0,04
Proteínas (%)	0,17 $\pm$ 0,01

Fonte: Stahl et al. (2007).

Em todas as caracterizações químicas, são observadas algumas diferenças, fato que pode ter diversas justificativas, como as variedades utilizadas (não descritas nos trabalhos), estágio de maturação, ano da colheita e método de extração utilizado, visto que Stahl et al. (2007) realizou modificações na metodologia de purificação proposta por Wosiacki e Cereda (1985), com a adição de uma solução de cloreto de sódio, metabissulfito de sódio e tolueno.

Como o amido é formado no interior das células vegetais, ele pode estar associado a outros componentes, como lipídios, proteínas e minerais, e estes componentes podem alterar as principais características do amido, quando em excesso (CRUZ, 1982). A quantidade destes componentes no amido está relacionada com características inerentes da planta de origem e com os métodos

de extração e purificação utilizados, implicando diretamente na qualidade do amido. Segundo Franco et al. (2001), menores teores destes componentes refletem maior eficiência de extração e purificação.

Os componentes minoritários do amido que mais influenciam suas propriedades são os lipídios e o fósforo. Os lipídios influem na gelatinização do amido, alterando o comportamento reológico de pastas pela inibição da cristalização das moléculas, reduzindo assim a retrogradação (WANG; WHITE, 1994). A formação de complexos amilose-lipídios reduz o intumescimento e a lixiviação da amilose e a movimentação da água dentro do grânulo é inibida pela presença de lipídios de superfície (RAEKER et al., 1998).

A presença de altos teores de fósforo na molécula de amido ocasiona uma redução na retrogradação, pelo fato do fósforo estar na forma de fosfolipídios ou na forma de mono-ésteres, que provocam a repulsão física das moléculas livres de amilose (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

2.3.2 Métodos de extração e rendimento do amido de pinhão

Os métodos de extração e purificação de amidos variam conforme a fonte em estudo. Normalmente, o material é macerado em água ou solução de metabissulfito de sódio por 24 a 48 horas, triturado, peneirado, purificado com sucessivas lavagens em água, centrifugado, seco em temperaturas inferiores a 50°C e pulverizado (CRUZ, 1982).

Com relação à extração e purificação do amido de pinhão em escala laboratorial, existem diferenças na literatura encontrada, enquanto Wosiacki e Cereda (1985) afirmam que não há necessidade do processo de maceração por 24 horas para a extração do amido e sugerem um método de extração e purificação com sucessivas lavagens com hidróxido de sódio e por fim uma

lavagem com etanol; Stahl et al. (2007) utilizaram o mesmo método de extração com adaptação no método de purificação, utilizando uma solução de cloreto de sódio, metabissulfito de sódio e tolueno; Bello-Pérez et al. (2006) consideram a maceração um fator facilitador da extração, porém não a utilizam como etapa de extração, e a purificação do amido de pinhão foi realizada sem a necessidade do uso de hidróxido de sódio.

Em relação ao rendimento do amido de pinhão, Wosiacki e Cereda (1985) obtiveram um rendimento de 21,89% de amido purificado, calculado a partir da massa inicial dos pinhões com a dupla-casca, enquanto Bello-Pérez et al. (2006) obtiveram um rendimento de 70% no processo de isolamento do amido dos pinhões, estimado sobre um total de 36% de amido na matéria úmida, não havendo diferenças entre os rendimentos de sementes frescas e estocadas por um ano.

2.3.3 Propriedades tecnológicas do amido de pinhão

2.3.3.1 Gelatinização

Quando uma suspensão aquosa de amido é aquecida acima de uma temperatura crítica, chamada temperatura inicial de gelatinização, ocorre o rompimento das pontes de hidrogênio que mantêm coesos os grânulos, observando-se perda da birrefringência, inchamento irreversível dos grânulos de amido, aumento da viscosidade e lixiviação de amilose para o meio aquoso. Esse conjunto de eventos se descreve através do termo gelatinização (BILIADERIS, 1982; BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006).

De acordo com Bello-Pérez et al. (2006), que determinaram a temperatura de gelatinização através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), o amido de pinhão apresenta uma baixa temperatura inicial de gelatinização, sendo esta igual a 63,40°C.

2.3.3.2 Capacidade de ligação de água fria, poder de intumescimento e solubilidade

Os grânulos de amidos naturais apresentam limitada e reversível capacidade de absorção de água fria e solubilização em água fria antes do processo de gelatinização. Esta capacidade é controlada pela estrutura cristalina do grânulo, que é dependente do grau de associação e arranjo molecular da amilose e da amilopectina (CIACCO; CRUZ, 1982).

Conforme Wosiacki e Cereda (1989), o amido de pinhão apresenta uma capacidade de incorporação de água fria superior (147%) ao amido de milho (101%) e fécula de mandioca (105%), porém Stahl et al. (2007) encontraram valores inferiores (78,50 %) para o amido de pinhão, sendo este valor estatisticamente semelhante ($p \geq 0,05$) ao valor encontrado para o amido de milho (88,04 %).

Quando aquecidos, a capacidade de intumescimento e a solubilidade dos grânulos de amido de pinhão também são maiores que dos grânulos de amido de milho e, ainda, estas diferenças aumentam com a elevação da temperatura e são explicadas pelo maior tamanho dos grânulos de amido do pinhão (WOSIACKI; CEREDA, 1989). Resultados semelhantes foram observados por Stahl et al. (2007), embora não estatisticamente superiores aos valores encontrados para amido de milho e os resultados encontrados para o poder de intumescimento foram 2,5 vezes superiores ao encontrado por Wosiacki e Cereda (1989).

Segundo Wosiacki e Cereda (1989), a solubilidade do amido de pinhão é muito baixa e aumenta com a elevação da temperatura, atingindo um máximo próximo a 11% de solubilidade na temperatura de 95 °C, e o poder de intumescimento baixo e restrito, com valores menores a 10%. Entretanto, Stahl et al. (2007) encontraram valores de poder de intumescimento e de solubilidade, a temperatura de 85°C, respectivamente de 26,02 e 22,07%.

2.3.3.3 Viscosidade de pastas de amido de pinhão

Pastas de amido são formadas pelo aquecimento de dispersões de amido em água até atingir a temperatura de gelatinização (CHANG; LIM; YOO, 2003).

Um modelo de duas fases tem sido adotado para descrever pastas de amido. A amilopectina é a principal partícula que se intumescce, enquanto que a amilose é o principal constituinte da fase contínua (RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ et al., 2006). Quando são comparadas moléculas de amilose e amilopectina totalmente hidratadas, embora a amilopectina apresente maior massa molecular, a amilose apresenta maior volume hidrodinâmico. Devido a isto, suspensões de amilose apresentam-se com uma viscosidade superior (QUISPE, 2003).

Na Figura 3, estão expostos os valores das características de viscosidade de pastas de amido de pinhão, amido de milho e fécula de mandioca, observados por Cereda e Wosiacki (1985), nas concentrações de 6%, avaliados em viscoamilógrafo Brabender. Estes autores não observaram o pico de viscosidade para o amido de pinhão, considerando-o inexistente, e se aproximando mais as características viscográficas do amido de milho. Porém Bello-Pérez et al. (2006) observaram um pico de viscosidade de aproximadamente 1600 UB, com uma temperatura máxima de 83°C em pastas de 5% de amido. Já os valores encontrados por Stahl et al. (2007), em estudo de pastas de amido de pinhão utilizando o RVA (3 g de amido em 28 g de massa final), estão expostos na Tabela 3. Estes últimos autores observaram um pico de viscosidade de pastas de amido de pinhão de 376,2 RVU, na temperatura de 89,2 °C.

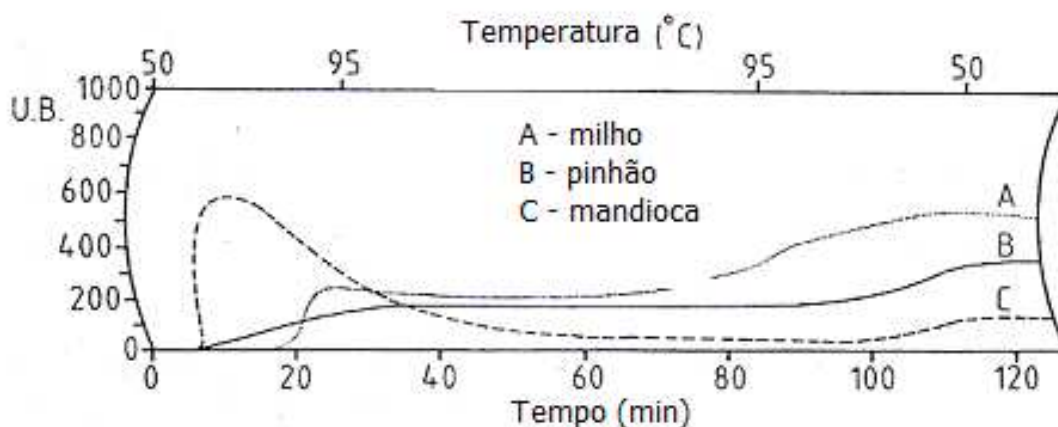


Figura 3. Características viscográficas de suspensão de amido (6%) de pinhão, milho e mandioca. (Fonte: Cereda; Wosiacki, 1985).

Tabela 3. Características viscográficas de pastas de 3 g de amido de pinhão em 28 g de massa final, analisado no RVA segundo Programa Padrão 1.

Parâmetro	Amido de pinhão
Viscosidade inicial (RVU)	0
Pico de viscosidade (RVU)	376,2
Pico de temperatura (°C)	89,2
Temperatura de pasta (°C)	59,6
Viscosidade a 50°C (RVU.)	340
<i>Breakdown</i> (RVU)	202,3
<i>Setback</i> (RVU)	127,9
Viscosidade final (RVU)	303,4

Fonte: Stahl et al. (2007).

2.3.3.4 Retrogradação

A forte tendência de formação de ligações de hidrogênio pelas moléculas adjacentes de amido, notadamente da amilose, propicia a formação de uma rede

tridimensional, mantida coesa pelas áreas cristalinas, processo este conhecido como retrogradação. A reestruturação das moléculas conduz ao fenômeno da diminuição no volume e expulsão da água ligada às moléculas, ocorrendo a sinérese (QUISPE, 2003).

Segundo Cereda e Wosiacki (1985), em estudo com pastas de 5% de amido de pinhão, foram observados valores de sinérese de 17,4% de água liberada no décimo dia de estocagem, valor este inferior aos valores de pastas de amido de milho (41,1%) e superior aos valores de pastas de fécula de mandioca (2,4%), sendo que este valor aumentou com o tempo de estocagem. Isto condiz com o citado por Bello-Pérez et al. (2006), que observaram um aumento na retrogradação de pastas de amido de pinhão com o passar do tempo de estocagem a 4 °C (7 e 14 dias). Estes mesmos autores testaram também as concentrações de 6, 7 e 8% de amido, e observaram um aumento na tendência de retrogradação com o aumento da concentração.

2.3.3.5 Claridade de pasta

A transparência de pastas de amido é uma característica importante e de interesse para a aceitabilidade de um determinado produto pelo consumidor, sendo a característica de opacidade interessante para alguns alimentos e a translucidez para outros. Este parâmetro está relacionado com a retrogradação do amido, sendo mais opacas as pastas com forte tendência à retrogradação (CIACCO; CRUZ, 1982).

A literatura reporta que o amido de pinhão forma um gel translúcido quando quente, que se torna opaco quando resfriado por 1 hora a 25°C, quando na concentração de 5% de amido (CEREDA; WOSIACKI, 1985).

2.4 Amidos modificados

O amido pode sofrer modificações químicas e físicas para melhor adaptação ao uso industrial, podendo-se obter uma grande variedade de amidos modificados com propriedades singulares e de usos específicos (CIACCO; CRUZ, 1982; CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

Os amidos nativos necessitam de modificações químicas para que desenvolvam propriedades como solubilidade a frio, resistência ao congelamento, tolerância ao aquecimento; e para que se comportem como agentes de textura, adesão e dispersão (RONALD, 1998 apud STAHL, 2003).

Reações químicas como esterificação, eterificação e oxidação são possíveis de serem realizadas em amidos nativos para que estes apresentem novas propriedades ou correções de características indesejáveis existentes (STAHL, 2003).

Os amidos mais utilizados para a produção de amidos modificados provêm de milho, batata e mandioca. Tais matérias primas, ao serem modificadas, adquirem mudanças nas características de cozimento, redução na retrogradação, redução na tendência das pastas em formar géis, melhora na textura de géis ou pastas, aumento na transparência de pastas e géis, melhora na estabilidade de pastas ao congelamento e descongelamento, aumento da adesividade, adição de grupamentos hidrofóbicos e desenvolvimento de poder emulsificante (BEMILLER, 1997).

A Legislação Brasileira que regulamenta amidos modificados é a RESOLUÇÃO Nº 38/76 (BRASIL, 1978), obedecendo também às normas definidas pelo Grupo Mercado Comum pela Resolução MERCOSUL/GMC/Res. Nº 106/94, que é reforçada pela Portaria Nº 42 – D.O.U. 16/01/98. Nesta Portaria, define-se amido modificado por meio químico como sendo “qualquer amido tratado, no estado úmido ou seco, na presença de uma ou mais substâncias químicas autorizadas previamente pela Comissão de Normas e Padrões

Alimentares, não devendo ultrapassar os limites máximos de 80 mg.kg⁻¹ de dióxido de enxofre, 2 % de cinzas, 0,5 % de proteínas e 0,15 % de gorduras, e ainda, apresentar aroma e sabor próprios”.

2.4.1 Modificação química de amido de pinhão

Segundo Cereda e Wosiacki (1985), o amido de pinhão apresenta baixa temperatura de pasta, sendo este resistente ao aquecimento e à desintegração mecânica e também é mais estável durante estocagem a frio quando comparado com amido de milho, porém apresenta tendência à retrogradar e formar géis opacos. Entretanto, trabalhos mais recentes indicam a existência de pico de viscosidade e elevadas temperaturas de pasta de amido de pinhão (STAHL et al., 2007; BELLO-PÉREZ et al., 2006)

Contudo, seguindo informações obtidas na literatura (CEREDA; WOSIACKI, 1985), alguns usos específicos poderiam ser indicados para o amido de pinhão, pois características como baixa opacidade de géis quentes e baixa temperatura de pasta são interessantes para a indústria de alguns alimentos refrigerados, congelados e enlatados. Uma forma de modificação que atenderia às necessidades para este fim é a modificação química por reação de fosfatação.

Stahl et al. (2007), em estudo com diferentes níveis de fosfatação de amido de pinhão comparativamente com o amido de milho, constataram um aumento significativo na claridade de pastas e estabilidade ao congelamento/descongelamento com médio e alto grau de substituição, indicando menor tendência à retrogradação, o que foi confirmado com a redução no valor de *setback*.

Entretanto, outras modificações podem ser sugeridas para amido de pinhão na busca por novas possibilidades de uso e características particulares, e ainda visando a valorização do amido de pinhão como forma de reaproveitamento de matérias primas estocadas por longos períodos.

A modificação por oxidação também pode se tornar uma alternativa na busca de características como melhora de coloração do amido e de pastas, redução da temperatura de pastas, redução na retrogradação, redução na viscosidade de pastas e melhora na qualidade microbiológica (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

2.4.2 Amidos modificados por oxidação com hipoclorito de sódio

Os amidos oxidados são obtidos através do tratamento de suspensões de grânulos de amido com um agente oxidante, como hipoclorito de sódio ou cálcio, peróxido de hidrogênio, persulfato de amônio, permanganato de potássio, ácido peracético, cloridrato de sódio, perboratos e ácido hipocloroso (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003). Industrialmente, os agentes oxidantes mais utilizados são o hipoclorito de sódio, o peróxido de hidrogênio e o ácido periódico (CHATTAPADHYAY; SINGHAL; KULKARNI, 1997).

Recentemente os amidos oxidados têm despertado maior interesse pela sua ampla aplicação nas indústrias alimentícia, têxtil e papelreira, pois estes amidos apresentam propriedades de superfície interessantes. Para produtos alimentícios, os amidos oxidados são utilizados por apresentarem sabor neutro e baixa viscosidade em alimentos ácidos, como molhos para saladas e maioneses. Também atuam como agentes de cobertura e impermeabilizantes, como emulsificantes, podendo servir como substituto de goma arábica, e como agentes ligantes em sistemas líquidos que se aplicam na superfície de alimentos (SANDHU et al., 2008).

Os amidos, ao serem oxidados, adquirem propriedades funcionais de interesse industrial, tais como a capacidade de geração de pastas fluidas com alto teor de sólidos, elevada transparência e resistência à retrogradação (TORNEPORT et al, 1990; WING, 1994). Segundo Ribeiro e Seravalli (2004), as alterações ocorridas com a oxidação se explicam pela presença de grupos

carboxilas nas moléculas do amido, que resulta na presença de cargas negativas, aumentando a repulsão entre as cadeias de amilose, dificultando sua aproximação e reduzindo a retrogradação.

A oxidação ocasiona o rompimento dos anéis de glicose com a formação carboxilas e carbonilas, enquanto ocorre despolimerização das moléculas de amido (APLEVICZ, 2006). Na oxidação do amido ocorre a transformação das hidroxilas localizadas nos C-6, C-3, C-2, e C-4 da unidade de glicose a grupos carboxilas, cetonas ou aldeídos, dependendo do agente oxidante utilizado e das condições da reação. Também, os grupos aldeídos terminais redutores do amido (C-1) são oxidados em grupos carboxilas. Os grupamentos aldeídos do C-1, geralmente são mais rapidamente oxidados que as hidroxilas, porém, devido à sua menor quantidade na unidade glicopironosil quando comparada com os grupamentos hidroxilas dos carbonos C-6, C-3 e C-2, estes últimos apresentam maior importância para a oxidação do amido (WURZBURG, 1989).

Segundo Autio et al. (1996), os teores de carboxilas e carbonilas variaram em amido de cevada oxidado tratado por 50 minutos em pH 10 com diferentes concentrações de hipoclorito de sódio. Os valores encontrados foram de 0,65 COOH/100GU e 0,56 CHO/100GU para o amido tratado com 2% de cloro ativo. Já para o tratamento com 4% de cloro ativo, encontraram 1,52 COOH/100GU e 0,84 CHO/100GU.

A reação de oxidação de dispersões de amido com hipoclorito de sódio geralmente é feita em meio alcalino e, após o tratamento, o amido é neutralizado, lavado para a remoção de sais e seco, também podendo ser adicionado de bissulfito para inativação do cloro residual (WURZBURG, 1989).

O grau de oxidação é fortemente influenciado pelas condições do meio em que é conduzida a reação e está diretamente relacionado com a brancura do amido, sendo esta a alteração mais perceptível no amido oxidado, isto considerando certos limites. Para a obtenção de amidos oxidados com hipoclorito de sódio, as principais variáveis são a temperatura, o pH, as concentrações do

agente oxidante e do amido, presença de sais inorgânicos e tempo de reação (CHATTAPADHYAY; SINGHAL; KULKARNI, 1997).

A temperatura influencia o curso da reação, pois esta é exotérmica, tornando necessário o uso de um meio de dissipação de calor para evitar a formação de compostos indesejáveis. Durante a reação ocorre uma redução no pH, sendo necessários o monitoramento e a compensação deste para evitar alterações nas condições de reação desejadas (SCALLET; SOWELL, 1967 apud DIAS, 2001).

Estudos realizados por Han e Ahn (1997), sobre o efeito de diferentes concentrações de cloro ativo (0,75 e 4,5% cloro ativo/g de amido), da temperatura (4, 25 e 35 °C) e do pH (4,5, 7,0 e 10,5) no mecanismo de oxidação de milho *koreano* observaram a dependência da velocidade de reação a estas variáveis.

Chang et al. (2008) estudaram o efeito da oxidação parcial de suspensões de amido de milho com hipoclorito de sódio e íon 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil oxoamônio (TEMPO) em pH de 8,5, sob diferentes temperaturas de reação (20, 25, 30, 35, 40 e 45 °C). Estes autores chegaram à conclusão de que, para as condições em estudo, a melhor temperatura de reação foi de 35 °C, devido o amido oxidado apresentar, nesta temperatura, um aumento na capacidade de absorção de água, na solubilidade, no poder de intumescimento, na claridade de pasta e retardo na retrogradação.

Sangseethong, Lertpanit e Sriroth (2006) avaliaram o efeito das condições de pH e tempo de reação nas propriedades reológicas e físico-químicas de amido de mandioca e observaram uma redução da viscosidade de pasta durante a estocagem quando a reação de oxidação foi realizada com pH de 8 e 9, onde foram obtidos os valores máximos de grupamentos carboxila, já nos primeiros trinta minutos de reação.

Dias (2001), trabalhando com diferentes condições de pH, temperatura e concentrações de dois agentes oxidantes (hipoclorito de sódio e peróxido de

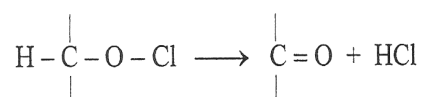
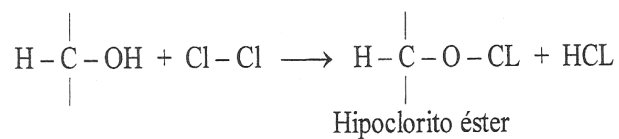
hidrogênio) em três tempos distintos, observou o efeito de todas as variáveis independentes e do tempo no processo de oxidação e nas propriedades funcionais de amido de mandioca fermentado, seco artificialmente. A oxidação mais intensa foi observada com a concentração de 1,5% de cloro ativo, pH de 6,8 e temperatura de 40 °C para os tratamentos com hipoclorito de sódio. E para os tratamentos com peróxido de hidrogênio, os melhores resultados para as avaliações realizadas quanto à expansão de biscoitos foram obtidos com 1,5% de agente oxidante, pH de 5,0, temperatura de 40 °C e tempo de reação de 50 minutos.

Segundo Chattopadhyay, Singhal e Kulkarni (1997), no estudo de otimização do processo de oxidação de amido de amaranto ceroso e amido de milho normal, os melhores percentuais de rendimentos de oxidação em base de amido nativo foram obtidos em condições de pH em torno de 7,0 a 9,0. Também observaram uma redução no rendimento com o aumento na concentração de hipoclorito de sódio para ambos os amidos e a não interferência do tempo de reação nos resultados finais de rendimento e capacidade de formação de filme.

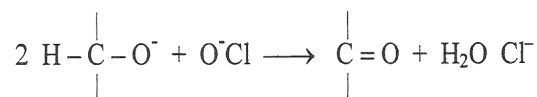
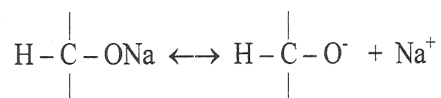
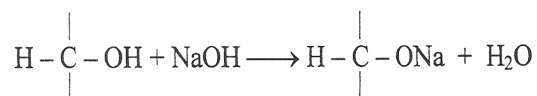
Em estudos de cinética e mecanismos de oxidação de carboidratos com compostos clorados, Patel et al. (1973) observaram que a reação de oxidação com hipoclorito de sódio ocorre tanto com carboidratos simples quanto poliméricos, e esta reação é mais intensa em pH neutro, com redução na taxa de oxidação conforme alteração do pH para valores mais extremos. A demonstração esquemática sugerida por estes autores está exposta na Figura 4.

A oxidação ocorre na superfície e na região amorfa do grânulo de amido, com a quebra gradativa da região cristalina. O incremento da oxidação resulta na diminuição da birrefringência do grânulo, e com 80 a 100% de oxidação não se observa mais a cruz de Malta, sendo que em 20% de oxidação nota-se uma leve alteração na cristalinidade do amido (DIAS, 2001; KUAKPETOON; WANG, 2001).

Meio ácido



Meio alcalino



Meio neutro

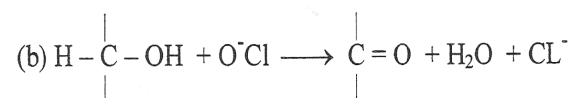
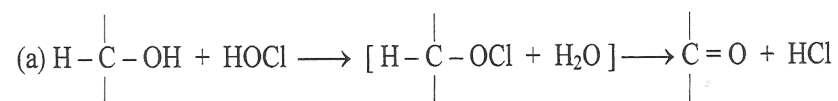


Figura 4. Modo de atuação do cloro e seus derivados no processo de oxidação dos carboidratos. (Fonte: Patel et al.,1973)

Wang e Wang (2003) verificaram que, diferentes concentrações de hipoclorito de sódio (de 0,25 a 3% de cloro ativo) em amido de milho normal e milho ceroso, o amido de milho normal apresentou maiores valores de grupamentos carboxila do que o amido de milho ceroso, indicando que pela diferença no seu teor de amilose, também foi mais susceptível aos efeitos da oxidação, entretanto o milho ceroso apresentou inserção de grupamentos carboxilas quando o amido foi submetido aos tratamentos mais intensos. Também observaram que nos tratamentos com pequenas concentrações de cloro ativo ($\leq 0,75\%$), o amido de milho normal e o amido de milho ceroso apresentaram comportamento semelhante aos amidos que sofrem modificação leve por intercrossamento, aumentando a viscosidade de pasta, assim, elevando sua resistência à hidrólise ácida.

Forssell et al. (1995) oxidaram amido de batata, de cevada natural e de cevada desengordurada com hipoclorito de sódio em concentrações de 1, 2 e 4% de cloro ativo. A reação de oxidação foi conduzida em pH 10, por 80 minutos em temperatura ambiente. Os resultados obtidos diferiram para os amidos em questão, sendo que o amido de batata apresentou maior quantidade de grupamentos carboxilas que os demais, e os amidos não diferiram no teor de grupamentos carbonilas. Para a oxidação na concentração de 4% de cloro ativo foram observados valores de 1,0, 1,6 e 1,7 COOH/ 100 GU para amido de cevada, amido de cevada desengordurada e amido de batata, respectivamente. Os autores observaram uma redução no conteúdo de amilose e na viscosidade de todos os amidos, mais evidenciada no amido de batata.

Para amidos com altos teores de amilose é necessária uma oxidação mais intensa para se conseguir uma dispersão estável em relação ao amido normal (PAROVOURI et al., 1995 apud DIAS, 2001).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matérias primas

Os pinhões (100 kg), sementes da *Araucaria angustifolia* var. *angustifolia*, utilizados para a extração e caracterização do amido foram adquiridos no ano de 2007, no comércio do município de Lages (SC) e transportados para Campinas (SP), onde ficaram armazenados sob refrigeração (aproximadamente 8 °C), disponíveis para o uso no decorrer dos trabalhos. Um segundo lote de pinhões (2 kg) foi adquirido em 2008, no comércio de Lages (SC), visando à comparação com o pinhão estocado durante um ano.

3.2 Procedimento experimental

Inicialmente, foram realizados testes preliminares referentes ao binômio tempo/temperatura de secagem visando facilitar o descascamento das sementes armazenadas, obtendo como resposta o rendimento de extração de amido. Neste se observou a necessidade de realizar o teste de escolha do método de extração anteriormente a seleção das condições de secagem. Juntamente, foi realizada a caracterização físico-química dos pinhões *in natura* e comparação entre os dois lotes estudados

A seleção das condições de secagem e o processo de descascamento dos pinhões estocados consistiram na etapa posterior.

Após definido o tempo de secagem e o método de extração, foram realizadas as análises de caracterização do amido obtido.

Pré-testes foram realizados para a determinação das condições de oxidação. Posteriormente, realizaram-se as análises das amostras de amido de pinhão oxidado.

3.3 Processo de descascamento

O procedimento completo de descascamento consistiu na padronização de uma massa de, aproximadamente, 250 g (+ 0,1 g) de pinhões, totalizando 50 unidades selecionadas, onde eram eliminados os pinhões com danos visíveis. Então, seguiam para a secagem em estufa (Tecnal 12 TE 394, Brasil) e posterior prensagem em prensa hidráulica (Charlott Ltda, Brasil), finalizando-se com o descascamento manual da dupla-casca.

3.3.1 Cinética de secagem

A cinética de secagem dos pinhões com 14 meses de estocagem foi realizada utilizando-se 250 g de pinhões secos em estufa (Tecnal 12 TE 394, Brasil), até a massa constante, em três distintas temperaturas: 63 °C (temperatura inferior a gelatinização da pasta de amido de pinhão), 70 °C e 80 °C, admitindo-se uma variação de ± 2 °C.

O controle da cinética foi através da perda de massa a cada duas horas e diferença de umidade por meio de cálculos matemáticos, com posterior obtenção das curvas de cinética e modelagem matemática.

3.3.2 Escolha do binômio tempo/temperatura de secagem

Para a avaliação da integridade do amido dos pinhões secos e facilidade de descascamento foi realizada a determinação da diferença de umidade, dos

tempos de descascamento (incluindo a prensagem e o descascamento manual realizado pela mesma pessoa) e da solubilidade da farinha dos pinhões segundo Anderson et al. (1969), em três tempos determinados, nas mesmas temperaturas utilizadas na cinética de secagem, a partir dos resultados da modelagem matemática até o equilíbrio hidrodinâmico, conforme exposto na Tabela 4.

Tabela 4. Ensaio realizados para a determinação do binômio tempo/temperatura de secagem dos pinhões.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	63	36
2	63	77
3	70	18
4	70	36
5	70	54
6	80	12
7	80	24
8	80	36

3.4 Caracterização da matéria-prima

Os pinhões *in natura*, dos dois lotes adquiridos, foram descascados manualmente e triturados para a determinação da sua composição química.

3.4.1 Composição química dos pinhões

3.4.1.1 Determinação de umidade

A determinação da umidade das amostras foi realizada segundo o método nº 44-15 A da AACC (1995), onde 5 g de amostra foram secas em estufa a 130°C, até peso constante.

3.4.1.2 Determinação de cinzas

Para a determinação das cinzas, foi utilizado o método nº 08-01 da AACC (1995).

3.4.1.3 Determinação de fibra bruta

A determinação de fibra bruta foi realizada segundo metodologia descrita nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 1985). Aproximadamente 3 g de pinhão finamente triturado foram tratados com solução ácida (ácido sulfúrico - 1,25%) e posteriormente com solução alcalina (hidróxido de sódio – 1,25%) e determinado o teor de fibras por diferenças de pesos entre os materiais retidos e os teores de cinzas das amostras

3.4.1.4 Determinação do teor protéico

O teor de nitrogênio das amostras foi determinado de acordo com o método nº 46-13 da AACC (1995). Aproximadamente 0,2 g de amostras sofreram digestão ácida (ácido sulfúrico PA), seguida da adição de hidróxido de sódio (50%), destilação da amônia formada, que foi capturada com ácido bórico (4%) e,

finalmente, titulada com ácido clorídrico. Para a obtenção do teor de proteína das amostras utilizou-se o fator 6,25 (WOSIACKI; CEREDA, 1985).

3.4.1.5 Determinação do teor de lipídios

Os lipídios foram determinados de acordo com o método oficial da AOAC (1994), utilizando éter de petróleo para a extração.

3.4.1.6 Determinação do teor de amido e açúcares

O teor de amido foi determinado conforme norma da AOAC (1994) e titulação segundo o método descrito por Lane-Eynon (1950), também utilizado para determinar açúcares totais e redutores.

3.4.1.7 Determinação de carboidratos

Os carboidratos foram determinados por diferença dos demais valores de constituição obtidos, incluindo os valores de açúcares, amido e fibra bruta.

Todas as avaliações foram realizadas em triplicata e para a análise estatística foram determinadas as médias, desvio padrão e coeficientes de variação.

3.4.2 Caracterização física

Os valores de rendimento da semente e endosperma foram obtidos através de diferença de massa dos pinhões antes e após descascamento.

As sementes foram caracterizadas conforme dimensões e peso, dentro de uma amostragem composta por 15 unidades aleatórias, que seguem expostas na Figura 5.



Figura 5. Amostragem dos pinhões utilizada para a caracterização de formato e dimensões do lote.

3.5 Processo de extração e rendimento do amido de pinhão

A comparação entre os processos de extração do amido de pinhão *in natura* foi realizada de acordo com as metodologias propostas por Wosiacki e Cereda (1985), Teixeira et al. (1998) e Belo-Pérez et al. (2006), sendo proposta com modificações para o pinhão, cujas etapas estão apresentadas nos fluxogramas das Figuras 6, 7 e 8.

Wosiacki e Cereda (1985) propõem a extração por via úmida e sucessivos tratamentos com NaOH, em diferentes concentrações, por um período total de 12 horas, finalizando com uma lavagem com etanol e secagem em temperatura ambiente. Teixeira (1998), descreve o método tradicional de extração de amido com inclusão da etapa de maceração da fonte amilácea a 30 °C (± 5 °C) por 24 horas. E, por fim, Belo-Pérez et al. (2006) sugerem uma purificação apenas com lavagens do amido em água e uso de centrifugação, concluindo o procedimento com secagem à temperatura de 37°C.

O rendimento de extração (%), que foi obtido através da divisão da massa de amido obtida pela massa inicial dos pinhões descascados e desgerminados, e a cor dos amidos obtidos dos três métodos foram realizados em quintuplicata e analisados estatisticamente por Análise de Variância e Teste de Tukey para a comparação de médias.

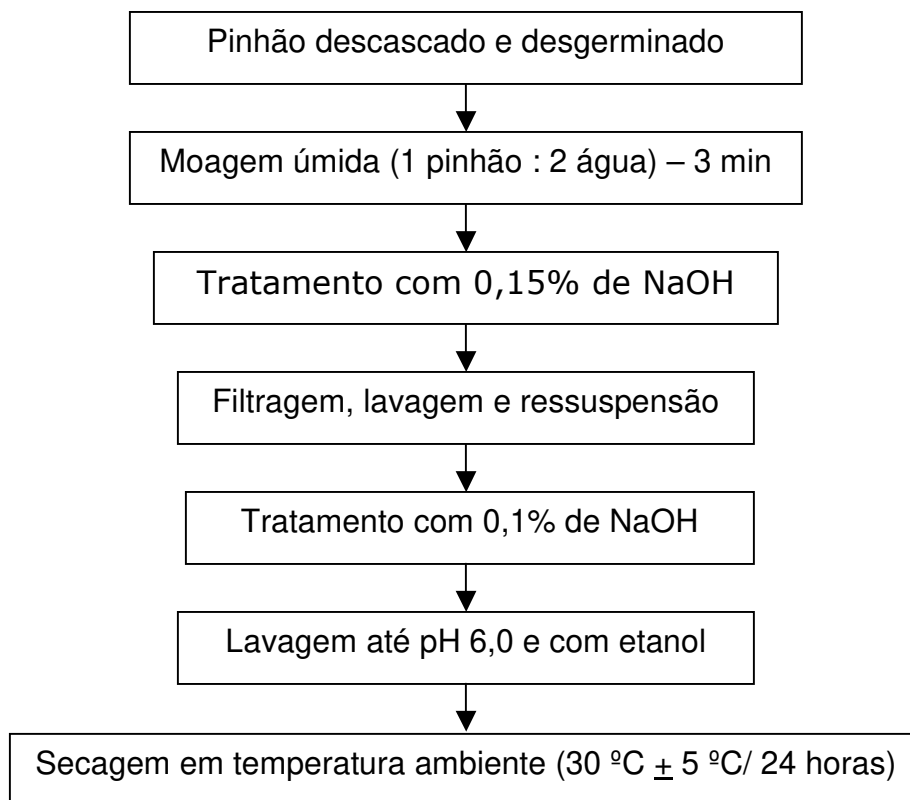


Figura 6. Método de extração proposto por Wosiacki e Cereda (1985).

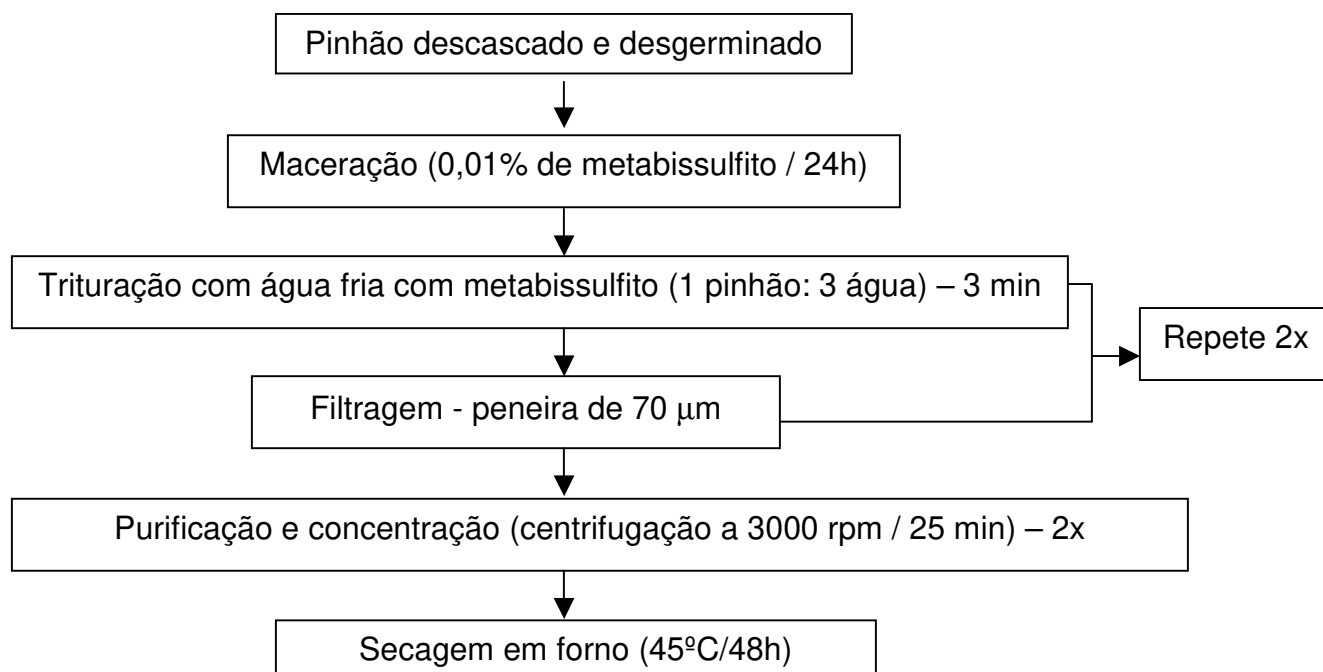


Figura 7. Método de extração proposto por Teixeira et al. (1998), adaptado para pinhão.

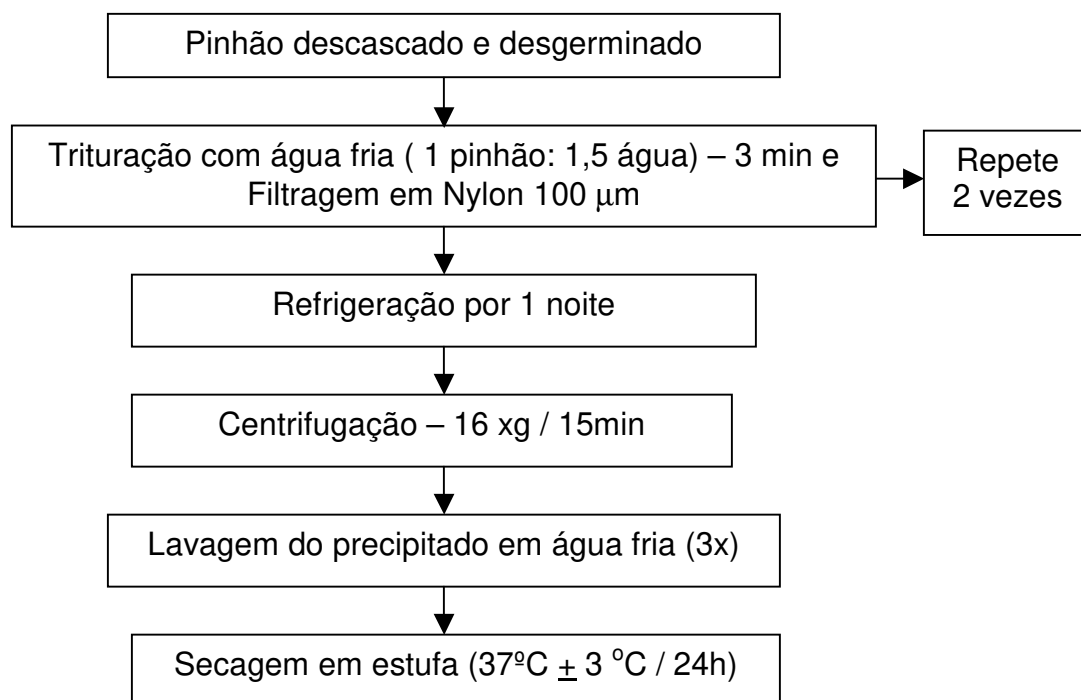


Figura 8. Método de extração proposto por Bello-Pérez et al. (2006).

3.5.1 Rendimento de extração

O rendimento de extração de cada processo foi determinado com base na massa final de amido obtida comparativamente com a massa inicial de pinhões descascados e desgerminados (aproximadamente 50 g) submetidos à extração.

3.5.2 Cor dos amidos extraídos

A cor das amostras foi determinada utilizando-se o método de triestímulos (X Y Z) com o sistema L* a* b* no espectrofotômetro Color Quest II HUNTERLAB (Reston, VA, EUA), e com esses parâmetros foram avaliadas as coordenadas cilíndricas C* (que define o croma) e h (que define o tom) a partir das equações 01 e 02, a seguir (MINOLTA, 1994). A medição foi realizada com o uso do iluminante D65, refletância (objetos opacos), com ângulo do observador de 10° e com a especular excluída.

$$C^* = (a^2 + b^2)^{1/2} \quad [1]$$

$$h (^{\circ}) = \tan^{-1}(b/a) \quad [2]$$

Onde: a* medida do vermelho (a* positivo) ou do verde (a* negativo);

b* medida do amarelo (b* positivo) ou do azul (b* negativo).

3.6 Caracterização físico-química do amido de pinhão

3.6.1 Determinação de umidade

A determinação da umidade das amostras foi realizada segundo o método da AOAC (1994), onde a umidade foi determinada nas amostras após secagem em estufa a 105°C, até massa constante.

3.6.2 Determinação de cinzas

Para a determinação das cinzas, foi utilizado o método da AOAC (1994).

3.6.3 Determinação de fibra bruta

A determinação de fibra bruta foi realizada segundo método descrito no item 3.4.1.3.

3.6.4 Determinação do teor protéico

O teor protéico das amostras seguiu método descrito no item 3.4.1.4.

3.6.5 Determinação do teor de lipídios

Os lipídios foram determinados de acordo com método citado em 3.4.1.5.

3.6.6 Determinação do teor de amido e açúcares

O teor de amido, açúcares totais e redutores seguiu metodologia descrita em 3.4.1.6.

3.6.7 Determinação de carboidratos

Os carboidratos foram determinados por diferença dos demais valores de constituição obtidos.

3.6.8 Determinação do teor de amilose e amilopectina

O teor de amilose foi determinado segundo metodologia sugerida por ISO (1987), por determinação em espectrofotômetro, com leitura em comprimento de onda de 620 nm e calculado a partir da Equação 3, com base na curva padrão obtida com soluções de amilose e amilopectina. O teor de amilopectina foi obtido por diferença.

$$\% \text{ Amilose} = \frac{A \times K \times 100}{\text{Massa da amostra (mg)}} \quad [3]$$

Onde: A = absorvância da amostra em %

K = constante da curva padrão.

3.6.9 Microscopia de luz polarizada

A birrefringência dos grânulos de amido foi avaliada através de microscopia de luz polarizada com uma objetiva de 40x e 100x, equipada com câmera digital. O amido disposto em lamínula foi irrigado com uma gota de água destilada, segundo metodologia descrita por Bello-Pérez et al. (2006).

3.7 Amido oxidado

Com o intuito de promover a oxidação do amido de pinhão, após realização de testes preliminares, determinou-se o uso de hipoclorito de sódio como agente oxidante, em diferentes condições de processo, conforme delineamento experimental descrito a seguir.

3.7.1 Delineamento experimental

As amostras de amido de pinhão foram oxidadas conforme planejamento descrito nas Tabelas 5 e 6, seguindo um planejamento fatorial do tipo composto central rotacional 2^2 , com 4 pontos axiais e 4 pontos centrais, totalizando 12 ensaios. As variáveis independentes consideradas foram a concentração de cloro ativo e a temperatura de processamento.

Tabela 5. Níveis das variáveis concentração de cloro ativo e temperatura de reação do planejamento fatorial completo 2^2 com 4 pontos axiais e 4 pontos centrais.

Variáveis	$-\alpha^*$	-1	0	+1	$+\alpha^*$
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	20	23,63	32,5	41,37	45
Concentração Cl (%)	0,5	1,00	2,25	3,50	4

* $|\alpha| = |1,41|$

Tabela 6. Planejamento fatorial completo 2^2 com 4 pontos axiais e 4 pontos centrais.

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis reais	
	C (%)	T (°C)	C (%)	T (°C)
E1	-1	-1	1,00	23
E2	+1	-1	3,50	23
E3	-1	+1	1,00	41
E4	+1	+1	3,50	41
E5	$-\alpha$	0	0,50	32
E6	$+\alpha$	0	4,00	32
E7	0	$-\alpha$	2,25	20
E8	0	$+\alpha$	2,25	45
E9	0	0	2,25	32
E10	0	0	2,25	32
E11	0	0	2,25	32
E12	0	0	2,25	32

Onde: T = temperatura (°C); e C = concentração de cloro ativo (%).

$|\alpha| = |1,41|$

A determinação do ponto axial $+\alpha$ seguiu o valor máximo encontrado em literatura (FORSSELL et al.,1995).

O processo de oxidação seguiu a metodologia descrita por Sandhu et al. (2008), com algumas modificações. Dispersões de 40% de amido de pinhão foram inicialmente adicionadas lentamente das diferentes concentrações de hipoclorito de sódio (Tabela 6) com agitação constante durante 30 minutos, realizando o controle do pH com hidróxido de sódio (2 N) e ácido sulfúrico (1 N) até atingirem pH 8,0. Posteriormente, as amostras foram submetidas às diferentes temperaturas durante 50 minutos, mantendo as condições de pH. Ao término dos 50 minutos foram ajustados os pHs das amostras para 7,0 e cada amostra foi

adicionada da quantidade necessária de bissulfito de sódio para inativação do cloro ativo residual. Na sequência, as amostras foram lavadas, filtradas em funil de Buchner com papel de filtro Whatman 42 e secas em estufa a 40 °C (± 3 °C) durante 48 horas.

A ordem de oxidação dos ensaios foi: E9, E10, E11, E12, E5, E6, E3, E4, E8, E1, E2 e E7.

3.7.2 Caracterização do amido oxidado

As caracterizações físicas, químicas e reológicas de amido de pinhão nativo e modificado foram realizadas em triplicata, conforme descrito a seguir:

3.7.2.1 Índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA)

O índice de absorção de água e o índice de solubilidade em água foram determinados segundo metodologia adaptada de Anderson et al. (1969), em que 2,5 g de amido (base seca) foram suspensos em 30 mL de água destilada aquecida a 30 °C. Após agitação de 30 minutos e centrifugação a 2200 *g*, por 10 minutos, o sobrenadante foi transferido para placas de Petri, previamente taradas, e deixado em estufa a 105 °C até peso constante. O ISA foi obtido através da pesagem dos sólidos secos, multiplicado por três e dividido pela massa da amostra, expresso em percentagem. O IAA foi obtido pela divisão da massa do gel, após a drenagem de todo o sobrenadante, pela massa da amostra inicial.

3.7.2.2 Propriedades viscoamilográficas

As propriedades de pasta foram avaliadas no equipamento *Rapid Visco Analyser* (RVA - 3D+, Newport Scientific Pty. Ltd., Sidney, Austrália) provido do software Thermocline for Windows, segundo a metodologia proposta pelo ICC (1995), utilizando o programa Padrão 1.

Foram pesados 2,5 g dos diferentes amidos e adicionados de 25 mL de água destilada, aproximadamente, devido à correção da umidade para 14%.

As características avaliadas foram:

- Viscosidade máxima (RVU): valor máximo de viscosidade obtido durante o teste (pico da curva);
- Viscosidade mínima (RVU): valor mínimo de viscosidade obtido em temperatura constante de 95 °C;
- *Setback*: Valor obtido pela diferença entre a viscosidade final e a viscosidade mínima;
- *Breakdown*: Valor obtido pela diferença entre a viscosidade máxima e a viscosidade mínima;
- Viscosidade final a 50°C (RVU): viscosidade obtida ao final do teste.

3.7.2.3 Força de gel

Os géis formados por ocasião da análise viscoamilográfica foram utilizados para a determinação de força de gel, segundo método descrito por Miranda (1998).

Os géis foram armazenados sob refrigeração, a 10 °C por 24 horas, nas próprias cápsulas de alumínio da análise viscoamilográfica, cobertas com filme plástico e mantidas a 12 °C por 24h, seguindo para a leitura de textura.

A textura dos géis de amido foi determinada em texturômetro TA-XT2 Stable Micro Systems com probe cilíndrico de Teflon P/10, penetração de 6 mm, velocidade de 3 mm/s, velocidade pré e pós teste de 3 mm/s, força de contato 5 g, distância 10 mm e sensibilidade do aparelho 5 g. Os resultados foram expressos em gf (grama-força).

3.7.2.4 Teor de carbonilas e carboxilas

A determinação dos teores de carbonilas e carboxilas foram realizadas segundo metodologia descrita por Smith (1967).

Na determinação do teor de carboxilas foram pesadas 5 g de amido em base seca, adicionados de 25 mL ácido clorídrico 0,1 M. A dispersão foi agitada durante 30 minutos e posteriormente filtrada. O resíduo obtido foi lavado para eliminação do cloro residual e transferido para béquer. Em seguida, foram adicionados 300 mL de água destilada e colocada a dispersão em banho contendo água fervente durante 10 minutos para completa gelatinização do amido. As amostras ainda quentes seguiram para titulação com hidróxido de sódio 0,025 N.

Os cálculos realizados para a obtenção do valor de teor de carboxilas, que foi expresso em quantidade de grupos carboxilas em relação a 100 g de amido (COOH/ 100 g de amido), seguiram a Equação 4:

$$\% \text{ COOH} = \frac{(V_a - V_b) \times F \times 0,045 \times 100}{\text{Massa da amostra (g em base seca)}} \quad [4]$$

Massa da amostra (g em base seca)

Onde: V_b = volume de NaOH necessário para titular a prova em branco

V_a = volume de NaOH necessário para titular a amostra

F = normalidade do NaOH

O teor de carbonilas foi obtido através da dispersão de 2 g de amido (base seca) em 100 mL de água destilada. Em seguida as dispersões foram aquecidas em banho de água fervente por 15 minutos até completa gelatinização do amido. As amostras gelatinizadas foram resfriadas a 40 °C, ajustadas para pH 3,2 com ácido sulfúrico 1 N, adicionando-se 15 mL de solução de cloreto de hidroxilamina. Em seguida as amostras foram levadas a banho a 40 °C por 4 horas recoberto por papel alumínio. Ao término do tempo de reação, procedeu-se a titulação com ácido clorídrico 0,1 M até pH 3,2.

Os cálculos realizados para a obtenção do valor de teor de carbonilas, que foi expresso em quantidade de grupos carbonilas em relação a 100 g de amido (COH/100 g de amido), seguiram a Equação 5:

$$\% \text{ COH} = \frac{(V_b - V_a) \times F \times 0,028 \times 100}{\text{Massa da amostra (g em base seca)}} \quad [5]$$

Massa da amostra (g em base seca)

Onde: V_b = volume de HCl necessário para titular a prova em branco

V_a = volume de HCl necessário para titular a amostra

F = normalidade do HCl

3.7.2.5 Acidez e pH

O teor de acidez e o pH foram determinados conforme descrito por Plata-Oviedo (1998). Para a determinação do pH e da acidez titulável foram pesados 10 gramas de amostra (b.s.) e dispersas em 100 mL de água destilada sob agitação por 10 minutos. Logo em seguida, foi realizada a leitura de pH das amostras com auxílio de um potenciômetro previamente calibrado. Com as mesmas amostras

foram realizadas as titulações com hidróxido de sódio 0,1 N, sob agitação, até pH 8,3. Os resultados foram expressos em mL de NaOH 0,1N / 100 g de amostra.

3.7.2.6 Teores de umidade e cinzas

A determinação da umidade e do teor de cinzas das amostras oxidadas foram obtidas utilizando as metodologias descritas nos itens 3.6.1 e 3.6.2.

3.7.2.7 Cor dos amidos oxidados

A cor das amostras oxidadas foi determinada utilizando-se o método descrito no item 3.5.2.

3.7.2.8 Teor de amilose

Os teores de amilose e amilopectina foram determinados segundo metodologia sugerida por ISO (1987) conforme descrito no item 3.5.8.

3.7.2.9 Claridade de pasta

A claridade de pasta dos amidos foi determinada segundo metodologia descrita por Morikawa e Nishinari (2000) pela medida do percentual de transmitância (T%) a 650 nm de uma solução de 1 g amido /100 mL de água destilada (pH 6,5) após aquecimento a 95 °C por 30 minutos e posterior resfriamento por 1 hora a 25°C e após 24 horas de estocagem a 10 °C.

3.8 Análise estatística

Todas as análises foram realizadas em triplicata e avaliadas estatisticamente no software STATISTICA 7.0 (StatSoft, Inc.) por análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey, em nível de significância de 5% ($p \leq 0,05$).

Os dados obtidos a partir do Delineamento Composto Central Rotacional foram analisados utilizando-se o software STATISTICA 7.0 (StatSoft, Inc.), com obtenção de superfícies de respostas e modelos matemáticos após a análise de variância (ANOVA) para a avaliação dos efeitos das diferentes concentrações de cloro ativo e temperatura no processo de oxidação de amido de pinhão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da matéria-prima

Os resultados da composição centesimal do lote de sementes de pinhão adquirido em 2007 e armazenadas por 12 meses e de outro lote adquirido em junho de 2008 estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Composição centesimal dos pinhões (semente e endosperma) estocados e não estocados utilizados durante os experimentos (em base úmida).

	Pinhão armazenado*	Pinhão novo
Umidade (%)	24,16 ± 0,09	44,38 ± 0,16
Proteína (%)	4,23 ± 0,05	3,61 ± 0,33
Extrato Etéreo (%)	2,54 ± 0,08	3,32 ± 0,45
Fibra (%)	0,79 ± 0,15	1,47 ± 0,37
Cinzas (%)	2,21 ± 0,09	2,21 ± 0,03
Carboidratos (%)	66,07	45,01
Açúcares Totais (%)	9,08 ± 0,39	2,5 ± 0,21
Amido (%)	56,98	42,51

* sob refrigeração a temperatura de aproximadamente 8 °C.

Conforme a Tabela 7 e resultados de Wosiacki e Cereda (1985), que relatam resultados de umidade da semente de 25% e umidade do endosperma de 38,1%, podemos concluir que os pinhões sofreram desidratação durante o período de estocagem, fato este que favoreceu o processo de secagem para o descascamento e não deveria ter interferido nas condições de consumo do

produto, conforme apresentado por Amarante et al. (2007), principalmente por se tratar da utilização de um subproduto como o amido. Estas variações representam importantes dados para as posteriores discussões referentes aos resultados de rendimento de amido e de extração.

Os valores de proteína, fibra bruta, extrato etéreo e cinzas determinados nos dois lotes de sementes encontram-se dentro da faixa de variação citada na literatura (WOSIACKI; CEREDA, 1985; STAHL, 2003; CORDENUNSI et al., 2004).

Os valores médios de rendimento da semente, considerando casca (30%) e endosperma (70%), se aproximam dos valores relatados na literatura, em torno de 35% de casca e 65% de endosperma ou noz *in natura* (WOSIACKI; CEREDA, 1985; STAHL, 2003).

As sementes foram caracterizadas conforme formato e dimensões, onde foram observadas variações de comprimento (4,8 a 6,2 cm por unidade), de largura (1,7 a 2,4 cm por unidade) e de peso (3,44 a 7,05 g por unidade), dentro de uma amostragem composta por 15 unidades aleatórias. Contudo estes resultados condizem com a literatura, que indica em média 6 cm de comprimento e 2 cm de largura (ARAUCARIA, 2007). Segundo Machado et al. (2002), o pinhão é considerado uma semente grande, de dimensões 3 – 8 cm x 1 – 2 cm e peso de 6.5 – 8.5 g.

4.2 Processo de descascamento

4.2.1 Cinética de secagem

As curvas de cinética de secagem para a determinação das melhores condições para facilitar o descascamento das amostras armazenadas foram

obtidas nas temperaturas de 63°C, 70°C e 80°C e estão apresentadas na Figura 9.

Alimentos amiláceos apresentam como característica fundamental dois comportamentos distintos durante a secagem, nas primeiras horas estes apresentam uma velocidade elevada de perda da sua umidade e, posteriormente, esta velocidade é reduzida, característica observada nas curvas da Figura 9.

Para a obtenção dos pontos de equilíbrio, onde as amostras não perdem mais umidade livre, foram construídas as curvas de perda de massa das amostras em cada temperatura. Este equilíbrio foi determinado matematicamente pela linearização por Logaritmo Neperiano, pois este foi o modelo que melhor se adequou aos parâmetros de análise, cuja equação segue:

$$\text{Umidade de equilíbrio} = \text{Ln}[(M_{\infty} - M_t)/(M_{\infty} - M_0)] \quad [6]$$

Onde: M_{∞} = massa da amostra no tempo tendendo ao infinito;

M_t = massa em determinado tempo;

M_0 = massa inicial.

Nas Figuras 10, 11 e 12 estão representadas as curvas linearizadas pelo modelo matemático desconsiderando os quatro primeiros pontos, devido estes apresentarem comportamento distinto e o valor esperado encontrar-se na parte final do processo.

Com base na modelagem matemática foram determinados os pontos de equilíbrio para as amostras secas na temperatura de 63°C como sendo no tempo de 77 horas, para 70 °C o tempo de 54 horas e para 80°C a 36 horas.

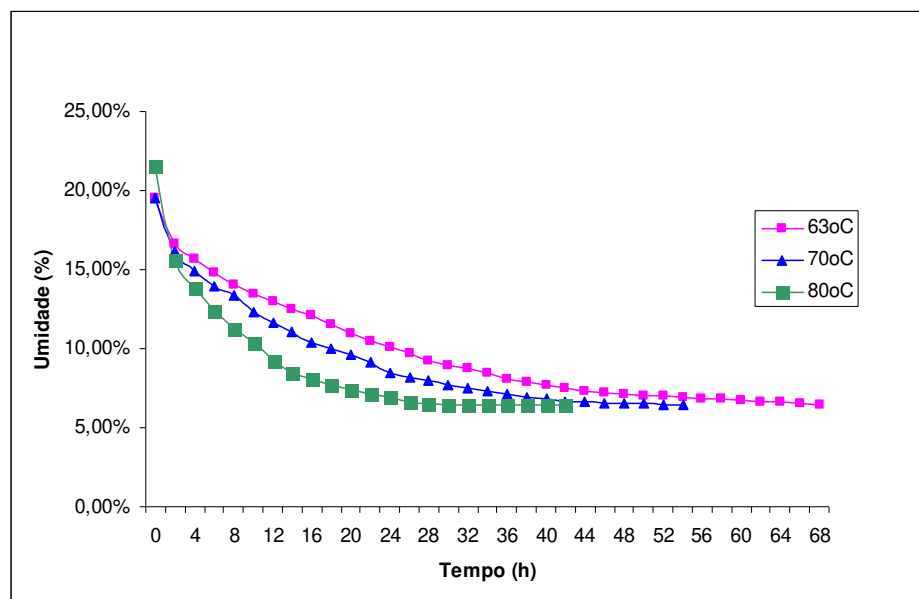


Figura 9. Curvas de cinética de secagem dos pinhões nas temperaturas de 63°C (■), 70°C (▲) e 80°C (◆).

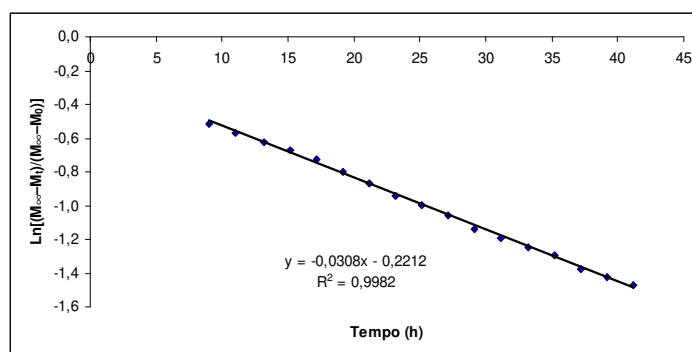


Figura 10. Linearização dos valores de massa experimentais na temperatura de 63°C, modelo matemático e coeficiente de regressão (R^2).

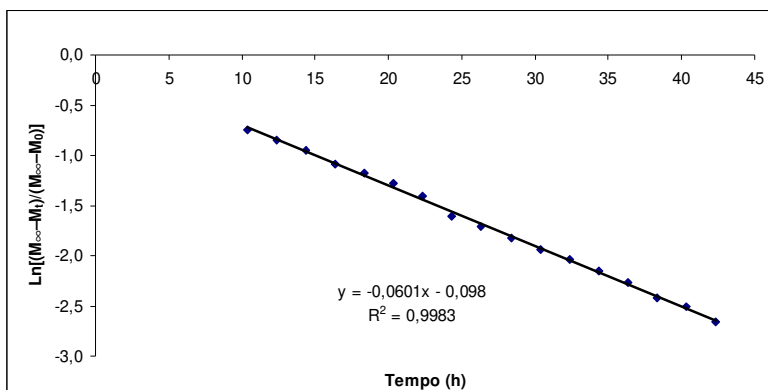


Figura 11. Linearização dos valores de massa experimentais na temperatura de 70°C, modelo matemático e coeficiente de regressão (R^2).

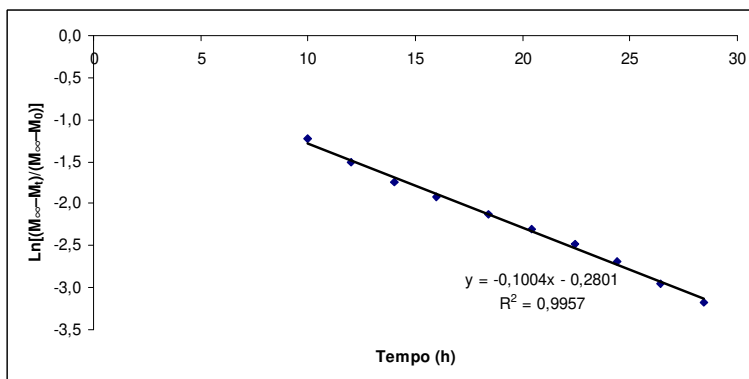


Figura 12. Linearização dos valores de massa experimentais na temperatura de 80°C, modelo matemático e coeficiente de regressão (R^2).

4.2.2 Binômio tempo/temperatura de secagem

Com base nas curvas da cinética foram determinados os pontos a serem testados quanto à porcentagem de solúveis e tempo de descascamento: 12, 24 e 36 horas na temperatura de 80 °C; 18, 36 e 54 horas a 70 °C; 36 e 77 horas a 63 °C.

Durante as repetições não foram observados valores condizentes com os valores estimados pelos modelos. Este fato foi devido às condições das sementes estocadas, que foram confirmadas pelas análises posteriores.

A Análise de Variância (ANOVA) realizada indicou diferença significativa ($p < 0,01$) entre pelo menos duas médias dos valores de índice de solubilidade em água (%), o que induziu a realização do teste de Tukey para a comparação das médias.

Na Tabela 8, estão expostos os valores de índice de solubilidade em água (%), perda de umidade (%) da farinha de pinhão e tempo de descascamento dos pinhões dos tratamentos testados.

Tabela 8. Resultados obtidos para o índice de solubilidade em água (%), perda de umidade (%) das farinhas dos pinhões e tempo de descascamento dos pinhões nos tratamentos testados e tratamento padrão sem passar por estufa.

Ensaio	T(°C)	Tempo (h)	Índice de solubilidade em água (%)		Diferença de Umidade (%)	Tempo de descascamento (min)
1	63	36	9,57 ^{bc}	± 0,37	7,83	34,0
2	63	77	10,16 ^c	± 0,12	12,49	30,0
3	70	18	9,92 ^c	± 0,47	6,75	27,0
4	70	36	9,62 ^c	± 0,07	7,82	25,0
5	70	54	9,85 ^c	± 0,39	14,94	27,5
6	80	12	8,37 ^a	± 0,57	8,39	29,0
7	80	24	8,64 ^{ab}	± 0,23	9,32	26,4
8	80	36	8,49 ^{ab}	± 0,45	10,16	25,8
Padrão	-	-	8,12 ^a	± 0,10	-	35,0

Os resultados representam as médias de três determinações. As amostras seguidas de letras iguais não diferem ($p \geq 0,05$) pelo teste de Tukey.

Os tratamentos realizados a 80 °C (6, 7 e 8) apresentaram valores de Índice de solubilidade em água (%) estatisticamente semelhantes aos do tratamento padrão sem secagem.

Embora não possam ser analisados estatisticamente, os resultados referentes ao tempo de descascamento indicaram os tratamentos 4, 7 e 8 como apresentando os menores tempos aproximados, obtendo os resultados em torno de 25 minutos para o descascamento de 250 g, que correspondiam a 50 unidades.

A igualdade estatística entre os valores de Índice de solubilidade em água para os tratamentos 6, 7, 8 e padrão e os menores valores de tempo de descascamento (tratamentos 4, 7 e 8), juntamente com a economia do tempo de secagem e descascamento levaram a escolha das condições de secagem propostas pelo tratamento 7, 24 horas a 80 °C, para a realização das etapas posteriores de caracterização e modificação do amido extraído.

4.3. Processo de extração de amido

4.3.1. Rendimento de extração

Os resultados médios encontrados para rendimentos de extração de amido em sementes *in natura* estão descritos na Tabela 9, conforme cada metodologia testada e período de estocagem dos pinhões.

A análise de variância (ANOVA) realizada indicou significância no efeito do lote dos pinhões e da interação entre o lote e o método de extração ($p < 0,01$), indicando diferença estatística entre pelo menos duas médias dos valores de rendimento de extração encontrados.

Tabela 9. Valores de rendimentos de extração de amido conforme método proposto e estocagem de pinhão, com respectivos desvios e coeficientes de variação (valores em base seca).

Método	Amostra	Rendimento de extração (%)	dp	CV (%)
II - Bello-Pérez et al.	Pinhão novo	56,62 ^a	± 0,58	1,02
III - Texeira et al.	Pinhão novo	53,07 ^a	± 4,89	9,21
I - Wosiacki e Cereda	Pinhão novo	46,23 ^{ab}	± 2,59	5,60
I - Wosiacki e Cereda	Pinhão velho	40,75 ^b	± 6,47	15,88
II - Bello-Perez et al.	Pinhão velho	35,15 ^{bc}	± 5,46	15,53
III - Texeira et al.	Pinhão velho	28,70 ^c	± 4,15	14,44

Os resultados representam as médias de cinco determinações. As amostras seguidas de letras iguais não diferem ($p \geq 0,05$) pelo teste de Tukey.

Os valores de rendimento de amido obtidos foram superiores aos reportado na literatura, tanto para as amostras estocadas quanto para as amostras sem estocagem, onde Wosiacki e Cereda (1985) encontraram valores de 21% e Stahl (2003) obteve 13,69% de rendimento de amido partindo da massa inicial dos pinhões com casca, em base seca, e considerando 30% de casca nos pinhões utilizados neste experimento, o rendimento médio observado foi de 32,36% para os pinhões novos e 28,5% para os pinhões armazenados, nas mesmas condições de extração e em base seca.

Os elevados valores de coeficiente de variação do rendimento observados nas amostras estocadas nos três métodos, durante os ensaios preliminares, levaram à realização da extração de amido de pinhão de um lote adquirido em junho de 2008, denominado pinhão novo, a fim de verificar as possíveis justificativas. Nestes ensaios, obtiveram-se valores de rendimento de amido superiores àqueles obtidos dos respectivos métodos de extração para os pinhões armazenados por 12 meses na temperatura de ± 8 °C em atmosfera normal, ambos extraídos dos pinhões sem nenhum processo de secagem.

Já, quando comparado com o rendimento de extração obtido por Bello-Pérez et al (2006), que indicam um valor de 70% do amido total contido no endosperma dos pinhões, o valor obtido foi semelhante para o pinhão estocado (70,28%), e superior para o pinhão sem estocagem, contabilizando aproximadamente 74%.

Ao observarmos a Tabela 9, percebe-se que o método de extração I, com os pinhões estocados, proposto por Wosiacki e Cereda (1985) apresentou rendimentos de extração mais elevados, porém estatisticamente semelhante ao método II ($p \geq 0,05$), proposto Bello-Pérez et al. (2006), diferindo significativamente do método III ($p < 0,05$), proposto neste trabalho (Teixeira et al., 1998). Para o pinhão sem estocagem não foi encontrada diferença significativa entre os métodos testados.

Uma possível explicação para os coeficientes de variação obtidos, em torno de 15%, utilizando-se pinhões estocados, foi levantada com a extração do amido dos pinhões não estocados, que apresentou valores de rendimento de extração estatisticamente superiores ($p < 0,05$) e coeficientes de variação inferiores a 10%, mostrando que a diferença pode estar implícita na perda de umidade e alteração das características originais do pinhão estocado.

4.3.2. Cor dos amidos extraídos

Uma característica observada nos amidos extraídos pelos diferentes métodos foi a visível desigualdade de coloração quando comparados com os amidos de milho e de mandioca comerciais, utilizados como referências, fato que foi confirmado através da análise de cor em espectrofotômetro e pode ser visualizado na Figura 13 e na Tabela 10.

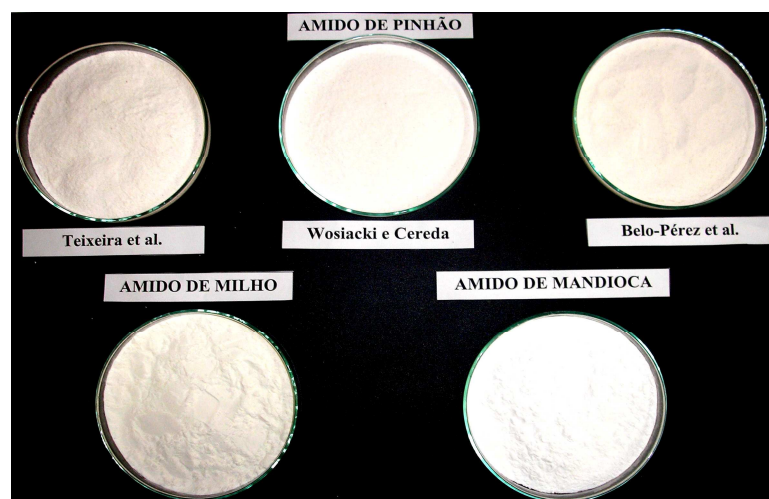


Figura 13. Amostras de amido de pinhão estocado conforme método de extração, amidos de milho e de mandioca.

Segundo CIE (1976) o valor L^* representa a luminosidade das amostras, compreendendo valores de 0 (escuro) a 100 (claro), e as coordenadas de cromaticidade a^* e b^* permitem o cálculo das coordenadas cilíndricas C^* , que define o índice de saturação de cor, e h^* , que define o ângulo de tonalidade.

Na seqüência, a análise de variância (ANOVA) demonstrou diferença estatística entre as médias ($p < 0,05$) para os parâmetros L^* , C^* e h , considerando todos os efeitos significativos (método de extração, lote e a interação de ambos). O teste de médias (Tukey) dos parâmetros L^* , C^* e h e seus desvios estão expostos na Tabela 10.

Todos os valores observados na Tabela 10 estão dentro dos limites de variação estatística admissíveis, que segundo Nemtanu et al. (2007), para os desvios dos parâmetros L^* , C^* e h são respectivamente, $\pm 0,25$, $\pm 0,56$ e $\pm 0,23$.

Tabela 10. Valores médios e desvios dos parâmetros de coloração das amostras de amido de pinhão conforme método proposto, amido de milho e amido de mandioca.

Método	Amostra	L*		C*		H (°)	
I - Wosiacki e Cereda	Pinhão velho	93,54 ^{cd}	± 0,08	4,04 ^d	± 0,02	83,92 ^b	± 0,07
I - Wosiacki e Cereda	Pinhão novo	93,48 ^{cd}	± 0,14	2,48 ^f	± 0,15	77,24 ^f	± 0,07
II - Bello-Perez et al.	Pinhão velho	92,50 ^d	± 0,11	5,71 ^b	± 0,03	82,30 ^d	± 0,14
II - Bello-Pérez et al.	Pinhão novo	93,08 ^{cd}	± 0,25	2,94 ^e	± 0,10	78,32 ^e	± 0,17
III - Texeira et al.	Pinhão velho	93,86 ^c	± 0,09	4,63 ^c	± 0,03	87,09 ^a	± 0,07
III - Texeira et al.	Pinhão novo	95,28 ^b	± 0,13	2,25 ^g	± 0,01	82,78 ^c	± 0,21
Padrão	Milho	96,74 ^a	± 0,05	5,87 ^a	± 0,02	82,47 ^{cd}	± 0,12
Padrão	Mandioca	96,99 ^a	± 0,25	1,88 ^h	± 0,13	71,97 ^g	± 0,14

Os resultados representam as médias de três determinações. As amostras seguidas de letras iguais não diferem ($p \geq 0,05$) pelo teste de Tukey.

Os valores de L* para as amostras de amido de pinhão situam-se entre 92,50 a 95,28, o que indica alta reflectância de luz, porém inferiores estatisticamente ($p < 0,05$) aos valores encontrados para milho e mandioca (em torno de 96%). O resultado obtido para este parâmetro para o amido de milho nativo se aproxima aos valores encontrados por Nemtanu et al. (2007) para amido de milho nativo (aproximadamente 93%). A coloração mais clara do amido de pinhão novo foi obtida pelo método III ($p < 0,05$), contudo os demais amidos extraídos não apresentaram diferença estatística significativa ($p \geq 0,05$).

Através dos resultados expostos na Tabela 10, percebe-se que para a variável dependente C*, todas as amostras diferiram estatisticamente entre si ($p < 0,05$), apresentando valores entre 2,25 e 5,71, valores estes pertencentes a faixa abrangida pelos padrões: amido de milho (5,87) e amido de mandioca (1,88). Contudo, as amostras de amido obtidas dos pinhões armazenados apresentaram os maiores valores, indicando que, provavelmente, a pigmentação presente na

dupla casca penetrou no endosperma devido ao tempo de armazenamento e à desidratação das sementes. Porém o valor de saturação de 5,71 (amido de pinhão armazenado extraído pelo método II) não se distingue do valor encontrado na literatura para amido de milho, 5,12 a 6,4 (Nemtanu et al., 2007).

Entretanto, para o parâmetro h ($77,24^\circ$ a $87,09^\circ$), o valor máximo observado foi nas amostras de amido de pinhão armazenado pelo método III. Os valores de h indicam que as amostras apresentam suas colorações situadas entre o vermelho (0°) e o amarelo (90°), com maior tendência à coloração amarela.

Conforme Bello-Pérez et al. (2006), a cor e a estabilidade do amido de pinhão estão diretamente relacionadas com a eficiência na etapa de remoção da dupla casca que envolve o endosperma, porque esta apresenta alto conteúdo lipídico e de compostos fenólicos que contaminam o amido, deixando-o com aspecto escuro e avermelhado. Contrariamente, o amido extraído por Wosiacki e Cereda (1985) apresentou-se completamente branco e inodoro.

Com base na igualdade estatística entre os rendimentos obtidos pelos métodos propostos por Wosiacki e Cereda (1985) e Bello-Pérez et al. (2006) para o pinhão estocado, devido à superioridade, embora não estatisticamente significativa, deste segundo método na extração de amido de pinhão sem estocagem, e pelo método II ser totalmente físico, sem adição de qualquer produto químico, este método foi selecionado para a produção de amido de pinhão, mesmo com os dados do parâmetro C^* sendo superiores estatisticamente aos observados nos demais métodos.

4.4 Caracterização do amido de pinhão

4.4.1 Composição química

Os resultados da composição química do amido de pinhão extraído de pinhões secos em estufa, por 24 horas, a 80°C , e seguindo o método descrito por

Bello-Pérez et al. (2006), utilizado no processo de oxidação, estão expostos na Tabela 11.

Tabela 11. Composição química média do amido nativo de pinhão estocado por 12 meses.

Amido de pinhão		
Umidade (%)	14,37	$\pm 0,37$
Proteína (%)	0,06	$\pm 0,01$
Extrato Etéreo (%)	1,34	$\pm 0,18$
Fibra (%)	0,29	$\pm 0,10$
Cinzas (%)	0,06	$\pm 0,02$
Amido (%)	82,93	$\pm 0,87$
Amilose (%)*	27,25	$\pm 0,98$

* Valor em base seca

O valor encontrado para o teor médio de lipídios está próximo ao valor encontrado por Wosiacki e Cereda (1985), em torno de 1%, porém difere do valor encontrado por Stahl et al. (2007), que obtiveram valores em torno de 0,8%. Esta diferença pode ser explicada pelos diferentes métodos de extração do amido de pinhão nativo, pois Stahl et al. (2007) realizaram a extração e purificação com tolueno e metabissulfito de sódio, além de lavagens com hidróxido de sódio, enquanto Wosiacki e Cereda (1985) purificaram o amido com lavagens com hidróxido de sódio, e no presente trabalho a purificação realizada foi somente utilizando processos físicos, conforme utilizado por Bello-Pérez et al. (2006).

Os valores de proteínas (0,06% + 0,01%) e de cinzas (0,06% + 0,02%) indicam que o processo de extração e purificação realizados foram eficientes e estes valores corroboram com os valores descritos por Wosiacki e Cereda (1985) (0,07% de proteínas e 0,08% de cinzas).

O teor de amilose encontrado também se assemelha com os valores citados na literatura, que variam de 22,25% a 29,6% (WOSIACKI; CEREDA, 1985; BELLO-PÉREZ *et al.*, 2006; CORDENUNSI *et al.*, 2004).

4.4.2 Microscopia de luz polarizada

Na Figura 14, estão expostas as micrografias dos grânulos de amido de pinhão.

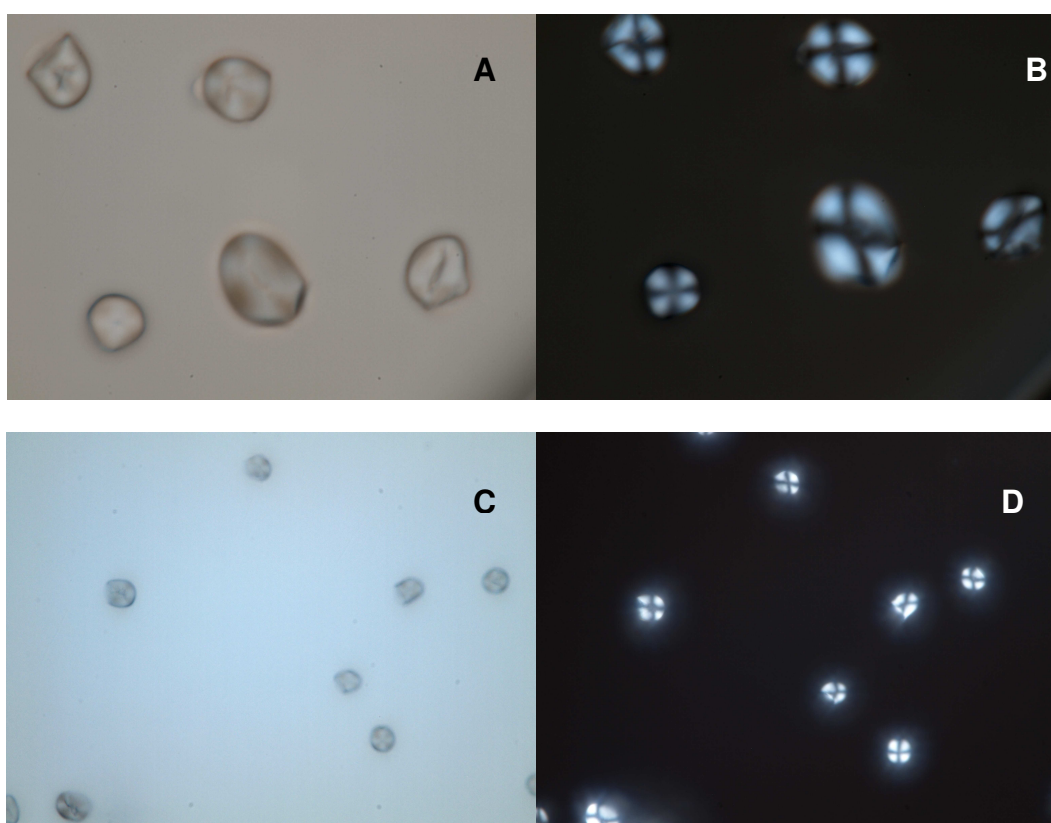


Figura 14. Micrografias do amido de pinhão. (A) e (C) Micrografias com 100x e 40x de aumento, respectivamente; (B) e (D) Micrografias com luz polarizada nos aumentos de 100x e 40x, respectivamente.

O amido de pinhão apresentou grânulos de tamanho e formatos irregulares, porém predominando os formatos arredondado e oval. Bello-Pérez et al. (2006), também observaram as características dos grânulos de amido de pinhão e concluíram que estes apresentam tamanhos e formatos variados, prevalecendo os formatos ovais e redondos. Já Wosiacki e Cereda (1985), observaram a predominância de grânulos redondos.

A presença marcante da cruz de Malta do amido de pinhão obtido após secagem da matéria-prima a 80 °C por 24 horas e extração segundo Bello-Pérez et al. (2006), pode ser notada quando observado em microscopia de luz polarizada, fato que indica a não gelatinização do amido durante a secagem. Esta característica também foi observada por outros autores e indica apenas o elevado grau de orientação molecular no interior dos grânulos (WOSIACKI; CEREDA, 1985; BELLO-PÉREZ et al., 2006).

4.5 Amido oxidado

4.5.1 Índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA)

O índice de absorção de água (IAA) e o índice de solubilidade em água (ISA) estão relacionados com a disponibilidade de grupos hidrofílicos do amido para se ligarem com as moléculas de água (MIRANDA, 1998).

Na Tabela 12, estão expostos os resultados médios obtidos nas análises de índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA) a 30 °C para os diferentes ensaios realizados. A análise de variância do modelo matemático obtido para o ISA está apresentado no Apêndice 1A.

A análise dos efeitos da concentração de cloro ativo e da temperatura no IAA demonstrou a impossibilidade de modelagem matemática para a variável dependente em estudo, visto que esta apresentou um coeficiente de regressão (R^2) inferior a 75% para a equação completa. O teste de médias de Tukey foi realizado e indicou diferença significativa entre os tratamentos e o amido nativo.

Tabela 12. Índice de solubilidade em água e índice de absorção de água de amido de pinhão nativo e com diferentes níveis de modificação por oxidação com hipoclorito de sódio.

Ensaio	C (%)	T (°C)	ISA (%)		IAA (g de gel/ g de amido)	
E1	1,00	23	3,33 ^g	±0,15	2,16 ^f	±0,01
E2	3,50	23	29,55 ^a	±0,25	3,51 ^a	±0,00
E3	1,00	41	7,62 ^f	±0,27	2,16 ^f	±0,03
E4	3,50	41	21,78 ^b	±0,17	3,40 ^b	±0,03
E5	0,50	32	2,05 ^h	±0,08	2,07 ^g	±0,02
E6	4,00	32	19,25 ^c	±0,13	2,74 ^c	±0,01
E7	2,25	20	7,31 ^f	±0,15	2,40 ^{de}	±0,01
E8	2,25	45	9,01 ^d	±0,15	2,47 ^d	±0,01
E9	2,25	32	7,50 ^f	±0,16	2,40 ^{de}	±0,02
E10	2,25	32	8,23 ^e	±0,21	2,45 ^d	±0,02
E11	2,25	32	7,81 ^{ef}	±0,07	2,41 ^{de}	±0,06
E12	2,25	32	7,38 ^f	±0,33	2,35 ^e	±0,07
Padrão	-	-	1,56 ^h	±0,13	2,00 ^g	±0,07

Os resultados representam as médias de três determinações. As amostras seguidas de letras iguais nas colunas não diferem ($p \geq 0,05$) pelo teste de Tukey. C = concentração de cloro ativo (%); e T = temperatura de reação (°C).

O amido de pinhão nativo apresentou os menores valores de ISA (1,56%) e IAA (2,0 g de gel/g de amido), embora estes valores não diferiram estatisticamente ($p \geq 0,05$) dos valores encontrados no ensaio 5 (menor concentração de cloro ativo: 0,5%), 2,05% e 2,07 g de gel/g amido, respectivamente, indicando uma baixa oxidação ocorrida neste ensaio.

O amido de pinhão tratado com 3,5% de cloro ativo na temperatura de 23 °C apresentou os maiores valores de ISA e IAA, 29,55 % e 3,51 g de gel/ g de amido respectivamente. Os amidos tratados com 3,5% a 41 °C e 4,0% a 32°C (ensaios 4 e 6) apresentaram valores pouco inferiores, porém estatisticamente diferentes ($p < 0,05$) entre si. Este fato pode ser explicado pelo rápido consumo de hipoclorito durante a reação, observado através do controle de pH no tempo de reação neste últimos ensaios.

A Tabela 13 mostra o modelo de regressão obtido para o ISA, onde pode-se observar um valor de coeficiente de regressão (R^2) que indica que o modelo explica 84,6% das resposta do ISA.

Tabela 13. Modelo de regressão e coeficiente de regressão (R^2) do índice de solubilidade em água de amido de pinhão com diferentes níveis de modificação por oxidação com hipoclorito de sódio.

	Modelo	R^2
ISA	$y_i = 7,56398 + 8,08847 x_1 + 3,08402 x_1^2 - 0,13373 x_2 + 1,83952 x_2^2 - 3,01450 x_1 x_2$	0,846

y_i = função da resposta genérica; x_1 = concentração de cloro ativo (% - amido em base seca); x_2 = temperatura de reação (°C); $p \leq 0,05$ (nível de probabilidade do teste F); ISA = Índice de solubilidade em água.

Com base na análise da regressão, observa-se que o único fator significativo para o ISA foi a concentração de cloro ativo (%) linear, porém na redução dos termos da equação para os termos significativos foi notado um valor de R^2 de 71,5%, não justificando sua utilização, então foram considerados todos os termos para a obtenção da superfície de resposta.

Na Figura 15 são apresentadas as superfícies de resposta e as curvas de contorno que demonstram os efeitos da concentração de cloro ativo e da temperatura na alteração do ISA de amido de pinhão oxidado.

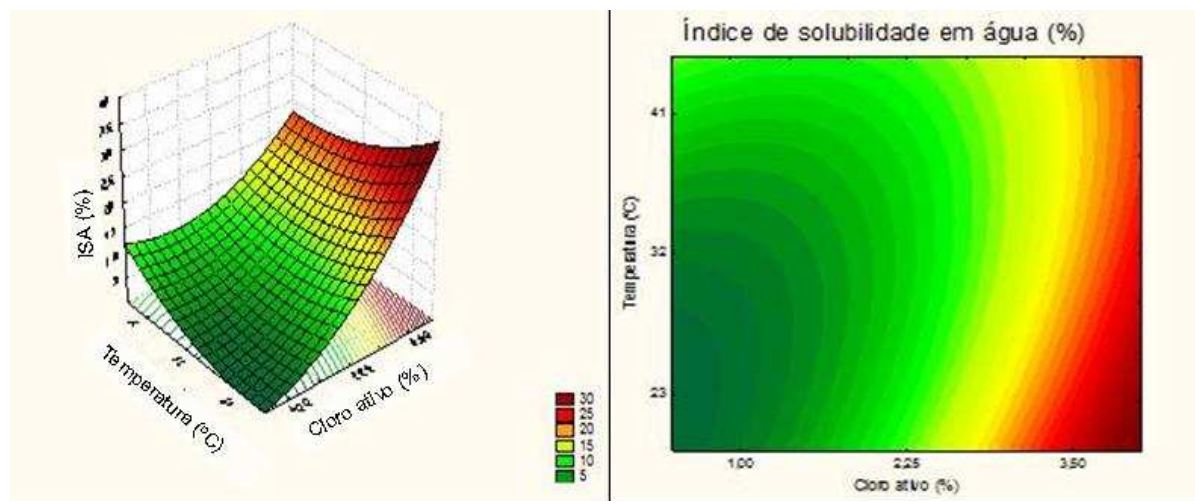


Figura 15. Efeitos da concentração de cloro ativo e da temperatura na alteração do ISA de amido de pinhão oxidado.

Observa-se que os valores de índice de solubilidade em água aumentam com o aumento da concentração de cloro ativo, não sofrendo tanta influência da temperatura de oxidação. Este aumento, possivelmente, pode ser explicado pela degradação do amido nos níveis mais elevados de oxidação.

Em trabalhos realizados com amido de milho comum e amido de milho ceroso oxidados em diferentes concentrações de cloro ativo, Wang e Wang (2003) notaram que aumentando a concentração de cloro ativo nos tratamentos ocorreu um aumento no índice de solubilidade em água, observando valores de 6,0% de ISA nos amidos comuns e 13,1% no amido ceroso tratado com 3,0% de cloro ativo.

Forssell et al. (1995) também observaram um aumento na solubilidade de amido de cevada e amido de batata oxidados com hipoclorito de sódio nas concentrações de 1% e 4% de cloro ativo.

4.5.2 Propriedades viscoamilográficas

As características viscoamilográficas de pasta são parâmetros importantes para avaliar o grau das alterações a que foi submetido o amido. A viscosidade máxima é influenciada pela degradação molecular do amido. A intensidade da quebra do grânulo de amido durante o processo de gelatinização, por ação térmica e mecânica sob o grânulo, depende do tipo de amido (origem), da temperatura, do cisalhamento mecânico e de agentes químicos presentes (CIACCO; CRUZ, 1982).

Nas Tabelas 14 e 15 são apresentadas as características de pastas de 2,5 g amido de pinhão nativo e oxidado com hipoclorito de sódio, em suspensões de 28 g de massa final, conforme planejamento experimental proposto.

As análises dos efeitos da concentração de cloro ativo e da temperatura nas características viscoamilográficas do amido de pinhão oxidado não apresentaram coeficientes de regressão aceitáveis ($R^2 < 65\%$) para a obtenção de modelos matemáticos para todas as variáveis dependentes em estudo.

Ao observarmos a Tabela 14, podemos verificar que o amido nativo de pinhão (padrão) apresentou valores superiores estatisticamente ($p < 0,05$) aos amidos tratados com hipoclorito de sódio para todos os parâmetros de viscosidade analisados.

Os valores de viscosidades máxima e final encontrados para o amido de pinhão nativo estão situados entre a faixa estudada por Stahl (2003), que observou viscosidade máxima de 376,2 RVU e 117,0 RVU e viscosidades finais de

303,4 RVU e 188 RVU para pastas contendo 3 g e 2 g de amido de pinhão nativo em 28 g de massa final, respectivamente.

Tabela 14. Características viscoamilográficas (viscosidade máxima, mínima e final) do amido de pinhão nativo e com diferentes níveis de modificação por oxidação com hipoclorito de sódio.

Ensaio	Viscosidade de pasta (RVU)					
	Viscosidade Máxima		Viscosidade Mínima		Viscosidade final	
E1	8,29 ^e	± 0,30	1,38 ^{cd}	± 0,06	2,46 ^{cd}	± 0,18
E2	2,71 ^h	± 0,06	0,71 ^d	± 0,06	1,25 ^d	± 0,11
E3	6,71 ^{ef}	± 0,06	2,04 ^c	± 0,06	3,25 ^c	± 0,24
E4	4,84 ^{fg}	± 0,23	0,71 ^d	± 0,06	1,21 ^d	± 0,06
E5	61,21 ^b	± 1,59	36,25 ^b	± 0,82	50,00 ^b	± 1,17
E6	4,34 ^{gh}	± 0,23	0,80 ^d	± 0,18	1,59 ^d	± 0,23
E7	14,88 ^d	± 0,53	1,04 ^{cd}	± 0,06	1,67 ^d	± 0,12
E8	17,29 ^c	± 0,06	1,00 ^{cd}	± 0,00	1,46 ^d	± 0,06
E9	16,42 ^{cd}	± 0,12	0,81 ^d	± 0,01	1,63 ^d	± 0,04
E10	16,34 ^{cd}	± 0,47	0,75 ^d	± 0,00	1,54 ^d	± 0,06
E11	16,34 ^{cd}	± 0,47	0,85 ^d	± 0,14	1,63 ^d	± 0,18
E12	16,00 ^{cd}	± 0,00	0,94 ^{cd}	± 0,02	1,79 ^{cd}	± 0,06
Padrão	225,17 ^a	± 0,23	164,38 ^a	± 0,53	258,29 ^a	± 1,52

Os resultados representam as médias de três determinações. As amostras seguidas de letras iguais nas colunas não diferem ($p \geq 0,05$) pelo teste de Tukey. C = concentração de cloro ativo (%); e T = temperatura de reação (°C).

O ensaio E2 (Tabela 14) apresentou os menores valores de viscosidade máxima, viscosidade mínima e viscosidade final, porém que não diferiram ($p \geq 0,05$) dos valores encontrados no ensaio E6. Ainda o ensaio E2 diferiu ($p < 0,05$) dos ensaios E3, E5 e padrão para os três parâmetros de viscosidade apresentados.

Para a viscosidade máxima, os valores obtidos para os pontos centrais (ensaio E9, E10, E11 e E12) não diferiram estatisticamente ($p \geq 0,05$) dos

tratamentos realizados na mesma concentração de cloro ativo (ensaios E7 e E8), entretanto os ensaios E7 e E8 diferiram ($p < 0,05$) entre si, indicando o efeito da temperatura de processo na oxidação do amido de pinhão tratado nesta concentração de cloro ativo (2,25%).

Segundo Jyothi et al. (2005), a viscosidade máxima de pastas de amido de mandioca apresentou um decréscimo gradativo quando tratado com hipoclorito de sódio em baixas concentrações (até 0,5%) e queda brusca na viscosidade a partir do tratamento com 1,0%, sendo atribuído este comportamento à degradação do amido pela oxidação com hipoclorito de sódio.

Wang e Wang (2003) observaram uma redução na viscosidade máxima, na viscosidade mínima e na viscosidade final de pastas de amido de milho normal e ceroso com o aumento da concentração de cloro ativo até a 3%.

Em processo oxidativo de amido de cevada e batata, Forssell et al. (1995) observaram uma redução na viscosidade com o aumento da concentração de hipoclorito de sódio.

O comportamento do amido durante o processamento está relacionado com a viscosidade mínima observada em temperatura constante (95 °C). Tratamentos drásticos rompem a estrutura do grânulo e este perde a capacidade de manter a viscosidade, reduzindo os valores desta característica (DIAS, 2001).

As pastas formadas após o aquecimento dos ensaios E1, E3, E5 e padrão apresentaram-se na forma de gel, já os demais tratamentos apresentaram-se na forma liquefeita, indicando a elevada oxidação dos mesmos.

Os valores de *Setback* e *Breakdown* estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Características viscoamilográficas (*Setback* e *Breakdown*) do amido de pinhão nativo e com diferentes níveis de modificação por oxidação com hipoclorito de sódio.

Ensaio	C (%)	T (°C)	Viscosidade de pasta (RVU)			
			<i>Setback</i>		<i>Breakdown</i>	
E1	1,00	23	1,09 ^c	± 0,12	6,92 ^e	± 0,23
E2	3,50	23	0,55 ^c	± 0,18	2,00 ^g	± 0,00
E3	1,00	41	1,21 ^c	± 0,18	4,67 ^f	± 0,12
E4	3,50	41	0,50 ^c	± 0,00	4,13 ^f	± 0,29
E5	0,50	32	13,75 ^b	± 0,35	24,96 ^b	± 0,76
E6	4,00	32	0,79 ^c	± 0,41	3,54 ^f	± 0,41
E7	2,25	20	0,63 ^c	± 0,06	13,84 ^d	± 0,47
E8	2,25	45	0,46 ^c	± 0,06	16,29 ^c	± 0,06
E9	2,25	32	0,82 ^c	± 0,05	15,61 ^c	± 0,11
E10	2,25	32	0,79 ^c	± 0,06	15,59 ^c	± 0,47
E11	2,25	32	0,78 ^c	± 0,04	15,49 ^c	± 0,62
E12	2,25	32	0,86 ^c	± 0,08	15,07 ^{cd}	± 0,02
Padrão	-	-	93,52 ^a	± 0,45	60,58 ^a	± 0,89

Os resultados representam as médias de três determinações. As amostras seguidas de letras iguais nas colunas não diferem ($p \geq 0,05$) pelo teste de Tukey. C = concentração de cloro ativo (%); e T = temperatura de reação (°C).

Stahl (2003) observou valores de *Setback* de amido de pinhão nativo de 127,9 RVU e 94,3 RVU e valores de *Breakdown* de 202,3 e 17,1 RVU, para 3 g e 2 g de amido em 28 g de massa final. Os valores destes parâmetros obtidos neste trabalho para o amido nativo foram de 93,52 RVU para *Setback* e 60,58 RVU para *Breakdown* em pastas com 2,5 g de amido em 28 g final.

Ao observarmos os resultados de *Setback* (Tabela 15), podemos verificar que apenas os ensaios padrão e E5 diferiram estatisticamente ($p < 0,05$) dos demais, sendo que os valores encontrados para os ensaios tratados com concentrações mais elevadas de hipoclorito, próximos a 1,0 RVU, indicam um comportamento praticamente linear após o pico de viscosidade.

O valor mais elevado de *Breakdown* foi obtido para o amido padrão, seguido do amido do E5 (tratado 0,5% de cloro ativo a 32°C). Os tratamentos realizados com 2,25% de cloro ativo e temperaturas de 32 e 45°C apresentaram semelhança estatística ($p \geq 0,05$) para este parâmetro.

A redução dos valores de *Breakdown* observados na Tabela 15 pode ser explicada pelos menores valores de viscosidade máxima observados após a oxidação. Segundo Jyothi et al. (2005), o aumento da concentração de hipoclorito de sódio ocasiona uma queda no *Breakdown* e isto está relacionado à redução da viscosidade máxima causada pelo efeito oxidante do cloro.

4.5.3 Força de gel

A textura de um gel está intimamente relacionada com sua aplicação na indústria de alimentos e para outras aplicações. Vários parâmetros são utilizados para descrever a textura, dentre eles a dureza ou força do gel, que está relacionada com a firmeza e a capacidade de aderência deste gel (LI; LIN; CORKE, 1997).

Os valores de força de gel encontrados para o amido de pinhão oxidado estão expostos na Tabela 16. A análise dos efeitos da concentração de cloro ativo e da temperatura na força dos géis demonstrou a não significância da equação matemática obtida para a variável dependente em estudo, apresentando um coeficiente de regressão (R^2) inferior a 62% para a equação completa.

Segundo os resultados exposto na Tabela 16, os valores encontrados para a firmeza de géis de amido de pinhão nativo e o ensaio E5 diferiram estatisticamente dos demais ensaios ($p \leq 0,05$). Isto indica que a modificação do amido de pinhão com baixos teores de cloro ativo (0,5%) não afeta sua consistência de gel.

Tabela 16. Força de géis de amido de pinhão nativo e com diferentes níveis de modificação por oxidação com hipoclorito de sódio e em diferentes temperaturas.

Ensaio	C (%)	T (°C)	Força de gel (gf)	
E1	1,00	23	20,10 ^b	±1,27
E2	3,50	23	8,36 ^b	±0,70
E3	1,00	41	16,33 ^b	±1,78
E4	3,50	41	6,45 ^b	±0,52
E5	0,50	32	489,85 ^a	±23,37
E6	4,00	32	6,81 ^b	±1,16
E7	2,25	20	7,92 ^b	±0,93
E8	2,25	45	7,86 ^b	±0,87
E9	2,25	32	6,86 ^b	±0,46
E10	2,25	32	7,69 ^b	±0,81
E11	2,25	32	7,71 ^b	±0,91
E12	2,25	32	7,40 ^b	±0,34
Padrão	-	-	516,54 ^a	±60,01

Os resultados representam as médias de três determinações. As amostras seguidas de letras iguais nas colunas não diferem ($p \geq 0,05$) pelo teste de Tukey. C = concentração de cloro ativo (%); e T = temperatura de reação (°C).

O comportamento dos géis formados pode ser explicado pela despolimerização do amido e pelo rompimento dos anéis de glicose com a formação de carboxilas e carbonilas (APLEVICZ, 2006).

4.5.4 Teor de carbonilas e carboxilas

As alterações ocorridas com a oxidação se explicam pela presença de grupos carboxilas na molécula, com a presença de cargas negativas que aumentam a repulsão entre as cadeias do amido (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

Os resultados médios obtidos nas determinações dos teores de carboxilas (COOH/100 g de amido) e carbonilas (COH/100 g de amido) estão expostos na Tabela 17. A análise de variância dos modelos matemáticos obtidos para o COOH e COH estão apresentadas nos Apêndices 2A e 2B.

Tabela 17. Teores de carbonilas e carboxilas de amido de pinhão nativo e com diferentes níveis de modificação por oxidação com hipoclorito de sódio e em diferentes temperaturas.

Ensaio	C (%)	T (°C)	COH /100 g de amido	COOH /100 g de amido
E1	1,00	23	0,220 ^d ± 0,042	0,36 ^d ± 0,007
E2	3,50	23	0,464 ^{abc} ± 0,041	1,34 ^a ± 0,018
E3	1,00	41	0,126 ^{de} ± 0,009	0,36 ^d ± 0,008
E4	3,50	41	0,542 ^a ± 0,008	1,43 ^a ± 0,016
E5	0,50	32	0,097 ^{ef} ± 0,051	0,08 ^e ± 0,004
E6	4,00	32	0,514 ^{ab} ± 0,008	1,09 ^b ± 0,044
E7	2,25	20	0,325 ^c ± 0,025	1,17 ^b ± 0,032
E8	2,25	45	0,402 ^c ± 0,006	0,82 ^c ± 0,170
E9	2,25	32	0,450 ^{bc} ± 0,021	1,14 ^b ± 0,016
E10	2,25	32	0,432 ^{bc} ± 0,024	1,15 ^b ± 0,025
E11	2,25	32	0,435 ^{bc} ± 0,014	1,12 ^b ± 0,001
E12	2,25	32	0,490 ^{abc} ± 0,072	1,14 ^b ± 0,003
Padrão	-	-	0,021 ^f ± 0,015	0,07 ^e ± 0,003

Os resultados representam as médias de três determinações. As amostras seguidas de letras iguais nas colunas não diferem ($p \geq 0,05$) pelo teste de Tukey. C = concentração de cloro ativo (%); e T = temperatura de reação (°C).

O maior conteúdo de grupamentos funcionais no amido de pinhão provenientes da oxidação com hipoclorito de sódio foi 1,972 e 1,805 COH + COOH/ 100 g de amido para os ensaios E4 (C = 3,5% e T = 41 °C) e E2 (C = 3,5% e T = 23 °C), respectivamente (Tabela 17).

Os teores de carboxilas apresentaram uma elevação superior aos teores de carbonilas, fato esperado, visto que as condições de reação em meio alcalino e a utilização de hipoclorito de sódio como agente oxidante propiciam a maior formação grupos carboxilas quando comparados com reações em condições ácidas e com peróxido de hidrogênio como agente oxidante (WANG; WANG, 2003; PAROVUORI et al., 1995).

O nível de cloro ativo utilizado no processo de oxidação determina se o amido tratado com hipoclorito é classificado como branqueado ou oxidado. O amido será considerado branqueado quando este apresentar teores carboxílicos inferiores a 0,1%, e quando este valor for superior 0,1%, o amido é considerado como oxidado (TAGGART, 2004).

Ao se observar a Tabela 17, pode-se concluir que apenas o ensaio E5 classifica-se como amido branqueado e os demais tratamentos são considerados amidos oxidados.

A Tabela 18 apresenta os modelos de regressão e o coeficiente de regressão obtidos para os teores de COOH e COH. Os modelos de regressão baseados no coeficiente de determinação (R^2) explicam 93% das respostas para o conteúdo de COOH e 97,6% para o conteúdo de COH. Os resultados indicam que os modelos quadráticos podem ser utilizados para demonstrar níveis de oxidação de amido de pinhão com hipoclorito de sódio. Para os teores de COOH apenas a concentração de cloro ativo apresentou efeito significativo ($p \leq 0,05$), já para os teores de COH somente a temperatura linear não foi significativa.

Tabela 18. Modelo de regressão e coeficiente de regressão (R^2) dos teores de COOH/100GU e COH/100GU no amido de pinhão oxidado com hipoclorito de sódio.

	Modelo matemático	R^2
COOH	$y_i = 1,097 + 0,434795 x_1 + 0,245401 x_1^2$	0,930
COH	$y_i = 0,452068 + 0,312748 x_1 + 0,144524 x_1^2 + 0,087020 x_2^2 + 0,085762 x_1 x_2$	0,976

y_i = função da resposta genérica; x_1 = concentração de cloro ativo (% - amido em base seca); x_2 = temperatura de reação ($^{\circ}\text{C}$); $p \leq 0,05$ (nível de probabilidade do teste F).

Na Figura 16 são apresentadas as superfícies de resposta e as curvas de contorno demonstrando os efeitos da temperatura e da concentração de cloro ativo na formação dos grupamentos carbonilas e carboxilas pelo processo oxidativo de amido de pinhão.

Todos os valores encontrados para os teores de carboxilas e carbonilas aumentaram devido à oxidação do amido de pinhão com hipoclorito de sódio, embora os valores do ensaio E5 (0,5% de cloro ativo e 32 °C) não diferirem estatisticamente dos valores encontrados para o amido nativo. A presença de 0,07 COOH/100 g de amido no amido nativo possivelmente pode ser explicado pelo teor de lipídios presente no amido (1%).

Ao observarmos a Figura 16, podemos verificar que com o aumento da temperatura e da concentração de hipoclorito de sódio ocorre uma elevação no conteúdo de COH/100 g de amido, com maior efeito da concentração de cloro ativo. Enquanto apenas a elevação da concentração de cloro ativo apresenta efeito sobre a formação de grupamentos carboxilas.

Os elevados valores de carboxilas e carbonilas encontrados para o amido de pinhão oxidado se assemelham aos valores encontrados para amido de cevada oxidado com hipoclorito de sódio em condições alcalinas. Autio et al. (1996) encontraram valores de 1,52 COOH/100GU e 0,84 COH/100GU em amido de cevada oxidado com 4% de cloro ativo, enquanto Forssell et al. (1995), nas mesmas condições de reação, observaram valores de 2,0, 2,5 e 2,6 COOH + COH/100GU para amido de cevada, amido de cevada desengordurado e amido de batata, respectivamente.

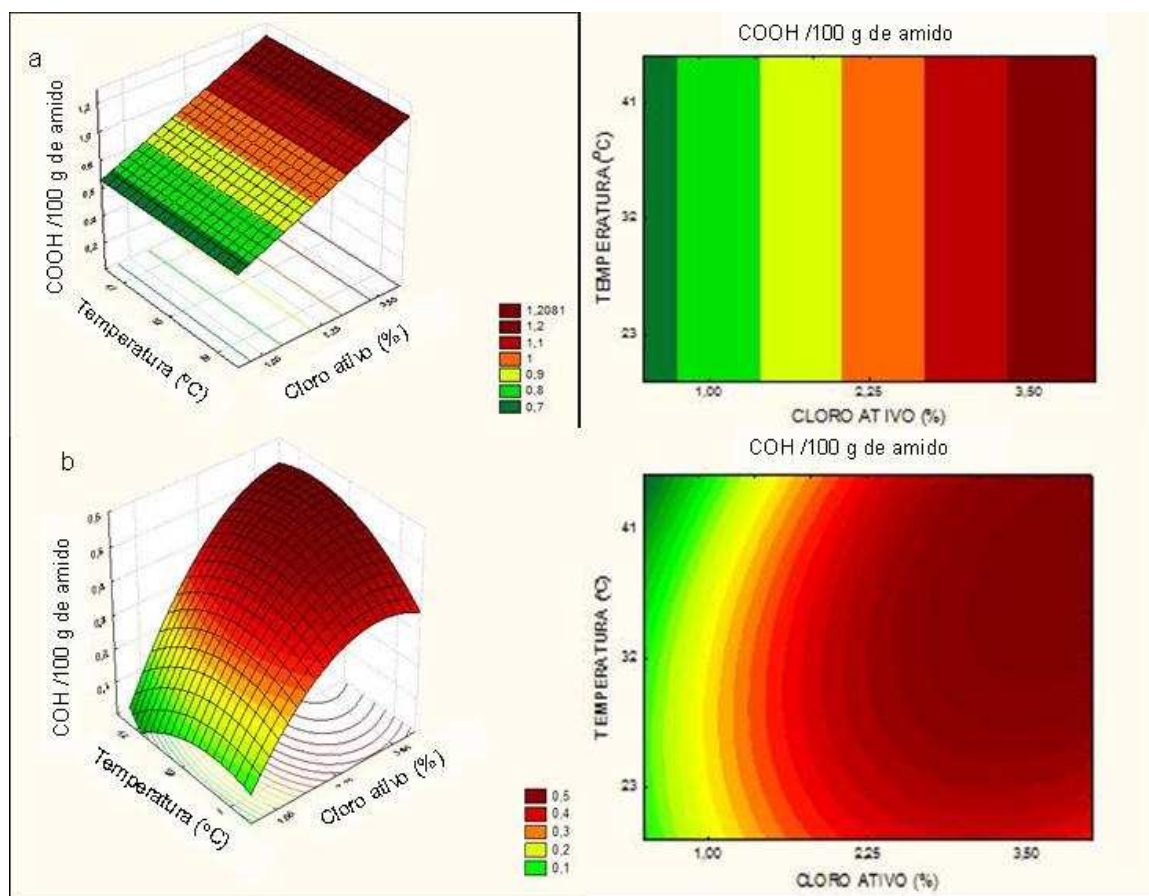


Figura 16. Efeitos da concentração de cloro ativo e da temperatura de reação no conteúdo de carboxilas (a) e carbonilas (b) em amido de pinhão oxidado.

Entretanto, trabalhos realizados com amido de milho e amido de milho ceroso indicam valores bem inferiores dos teores de grupamentos carboxilas e carbonilas, sendo que os valores máximos encontrados foram de 0,297 COOH/100GU e 0,061 COH/100GU para o amido de milho ceroso tratado com 3% de cloro ativo em condições alcalinas (WANG; WANG, 2003).

4.5.5 Acidez e pH

Todos os valores médios de pH observados nos tratamentos encontraram-se em torno de 7,0, valor esperado devido ao ajuste do pH no término do processo oxidativo. O maior valor de pH foi obtido no E3 (7,2) e o menor no ensaio E4 (6,4). A redução do pH em E4 pode ser atribuída à maior formação dos grupos carboxílicos na cadeia do amido e, em consequência, a uma dissociação parcial desse grupo originando um amido mais ácido (LAWAL et al., 2004).

Para os valores de acidez titulável os mesmos ensaios apresentaram comportamento opostos, o ensaio E3 apresentando a menor acidez (0,25 mL de NaOH 0,1N/100 g de amostra) e o ensaio E4 o maior valor (0,42 mL de NaOH 0,1N/100 g de amostra) para as amostras de amido de pinhão oxidadas. O maior valor de acidez encontrado foi de 0,8 mL de NaOH 0,1N/100 g de amostra para o amido de pinhão nativo. Todos os valores estão dentro dos limites estabelecidos na Legislação Brasileira que é 5 mL de NaOH N/100 g de amostra (BRASIL,1978).

4.5.6 Cor dos amidos oxidados

Na Tabela 19 são apresentados os valores obtidos na avaliação da cor das amostras de amido de pinhão nativo e modificados conforme cada tratamento.

A análise dos efeitos da concentração de cloro ativo e da temperatura nos parâmetros de cor das amostras de amido de pinhão oxidado segundo o planejamento experimental mostrou a impossibilidade de modelagem matemática para as variáveis dependentes em estudo, visto que todas apresentaram coeficientes de regressão (R^2) inferior a 70% para as equações completas.

Tabela 19. Valores dos parâmetros de cor das amostras de amido de pinhão nativo e oxidado com hipoclorito de sódio em diferentes temperaturas de reação.

Ensaio	C (%)	T (°C)	L*		C*		h (°)	
E1	1,00	23	95,34 ^{ab}	± 0,07	4,67 ^{ef}	± 0,05	92,39 ^c	± 0,24
E2	3,50	23	86,68 ^e	± 0,25	15,29 ^a	± 0,10	83,09 ^g	± 0,14
E3	1,00	41	94,59 ^{abc}	± 0,11	5,66 ^{de}	± 0,03	90,02 ^d	± 0,09
E4	3,50	41	88,64 ^d	± 1,75	13,25 ^b	± 1,19	84,73 ^f	± 1,82
E5	0,50	32	95,65 ^{ab}	± 0,11	4,13 ^f	± 0,06	95,78 ^a	± 0,24
E6	4,00	32	93,25 ^c	± 0,24	8,41 ^c	± 0,45	89,29 ^d	± 0,26
E7	2,25	20	94,38 ^{bc}	± 0,27	6,44 ^d	± 0,04	89,96 ^d	± 0,14
E8	2,25	45	94,86 ^{ab}	± 0,10	5,71 ^{de}	± 0,07	89,71 ^d	± 0,14
E9	2,25	32	95,57 ^{ab}	± 0,15	4,87 ^{ef}	± 0,45	87,18 ^e	± 0,30
E10	2,25	32	95,27 ^{ab}	± 0,17	4,89 ^{ef}	± 0,46	89,94 ^d	± 0,29
E11	2,25	32	95,93 ^a	± 0,09	4,76 ^{ef}	± 0,38	94,10 ^b	± 0,24
E12	2,25	32	95,77 ^{ab}	± 0,02	4,74 ^{ef}	± 0,06	92,51 ^{bc}	± 0,10
Padrão	-	-	92,54 ^c	± 0,10	5,70 ^{de}	± 0,03	82,34 ^g	± 0,14

Os resultados representam as médias de três determinações. As amostras seguidas de letras iguais nas colunas não diferem ($p \geq 0,05$) pelo teste de Tukey. C = concentração de cloro ativo (%); e T = temperatura de reação (°C).

Os valores de L* para as amostras de amido de pinhão nativo e com diferentes graus de oxidação situam-se entre 86,68 a 95,93, o que indica alta reflectância de luz (amostras com valores próximos a 100 são consideradas claras). Ao observar a Tabela 19, pode-se notar que os ensaios cujo tratamento foi realizado com os menores teores de cloro ativo não diferiram estatisticamente entre si ($p > 0,05$) até a concentração de 2,25%, apresentando os maiores valores de L*. Quando os amidos sofreram tratamentos mais drásticos apresentaram uma redução no valor L*, indicando uma redução na luminosidade das amostras.

Com base nos resultados (Tabela 19), percebe-se que para a variável dependente C* o E2 apresentou o maior valor (15,29), seguido dos ensaios E4 (13,25) e E6 (8,41) que diferiram estatisticamente entre si e dos demais ensaios

($p \leq 0,05$), indicando a maior saturação de cor nos ensaios com os maiores concentrações de hipoclorito de sódio. A menor saturação de cor foi observada no E5, porém este não apresentou diferença estatisticamente significativa dos ensaios E1, E9, E10, E11 e E12.

Entretanto, para o parâmetro h o valor máximo ($95,78^\circ$) observado foi na amostra de amido de pinhão oxidado com 0,5% de cloro ativo na temperatura de 32°C (E5) e o menor valor ($82,34^\circ$) no amido nativo. Os valores de h indicam que as amostras apresentam suas colorações situadas próximas aos valores correspondentes a coloração amarela (90°).

Segundo Patel et al. (1973), a característica mais perceptível dos amidos oxidados com hipoclorito de sódio é a descoloração proporcional ao grau de oxidação até certos limites.

Possivelmente as diferenças encontradas nos parâmetros de cor dos ensaios possam ser explicadas pela degradação alcalina do amido que forma compostos de coloração escura (WURZBURG, 1989), pois com a adição das concentrações mais elevadas de hipoclorito de sódio os pHs iniciais atingiram valores elevados, mesmo com o controle do pH durante os primeiros 30 minutos de adição do reagente.

4.5.7 Teor de amilose

Segundo Wurzburg (1989), na reação de oxidação do amido, quando em condições adequadas, ocorre inicialmente a oxidação dos grupos hidroxilas a carbonilas e em seguida a carboxilas dos carbonos C-2, C-3 e C-6. Posteriormente, segue a fragmentação das ligações α -1,4 do amido (amilose e amilopectina), servindo como indicativo do grau de oxidação.

Uma redução significativa no conteúdo de amilose do amido de pinhão pode ser visualizada na Tabela 20. O menor valor foi observado em E2 (3,85 %) e

o maior valor para o amido nativo (27,25 %). Este último valor se encontra dentro da faixa de valores encontrada na literatura.

Tabela 20. Teores de amilose (% em base seca) do amido de pinhão nativo e oxidado com hipoclorito de sódio e sob diferentes temperaturas.

Ensaio	C (%)	T (°C)	Amilose (%)	
E1	1,00	23	18,21 ^d	± 0,12
E2	3,50	23	3,85 ^m	± 0,02
E3	1,00	41	20,07 ^c	± 0,03
E4	3,50	41	4,10 ^l	± 0,02
E5	0,50	32	26,30 ^b	± 0,04
E6	4,00	32	4,25 ^j	± 0,02
E7	2,25	20	9,38 ^f	± 0,01
E8	2,25	45	8,89 ^g	± 0,02
E9	2,25	32	9,60 ^e	± 0,01
E10	2,25	32	8,85 ^{gh}	± 0,03
E11	2,25	32	8,78 ^h	± 0,00
E12	2,25	32	8,21 ⁱ	± 0,01
Padrão	-	-	27,25 ^a	± 0,02

Os resultados representam as médias de três determinações. As amostras seguidas de letras iguais nas colunas não diferem ($p \geq 0,05$) pelo teste de Tukey. C = concentração de cloro ativo (%); e T = temperatura de reação (°C).

Em trabalhos com amidos de cevada e batata oxidados com hipoclorito de sódio, Forssell et al. (1995) observaram redução no teor de amilose com o aumento da concentração de cloro ativo para ambos os amidos, passando de 30% de amilose no amido de cevada nativo para 21% no modificado e de 29% para 18% no amido de batata quando tratados com 4% de cloro ativo.

Sandhu et al. (2008) também observaram redução significativa no teor de amilose de quatro variedades diferentes de milho, obtendo em torno de 6% a menos no valor de amilose após o tratamento com hipoclorito de sódio (1% de cloro ativo).

A análise de variância do modelo matemático obtido para o teor de amilose (%) no amido de pinhão modificado está apresentada no Apêndice 3A.

A Tabela 21 mostra o modelo matemático e o coeficiente de regressão obtidos para o teor de amilose, onde se observa um valor de R^2 que indica que o modelo explica 99,3% das respostas.

Com base na análise da regressão, observa-se que os únicos fatores significantes para o valor de amilose (%) foram as concentrações de cloro ativo (%) linear e quadrático.

Tabela 21. Modelo de regressão e coeficiente de regressão (R^2) para o teor de amilose de amido de pinhão oxidado.

	Modelo	R^2
Amilose (%)	$y_i = 9,44044 - 7,68952 x_1 + 2,649971 x_1^2$	0,993

y_i = função da resposta genérica; x_1 = concentração de cloro ativo (% - amido em base seca); x_2 = temperatura de reação ($^{\circ}\text{C}$); $p \leq 0,05$ (nível de probabilidade do teste F).

A superfície de resposta e as curvas de contorno que demonstram os efeitos da concentração de cloro ativo e da temperatura na alteração do percentual de amilose de amido de pinhão oxidado estão apresentadas na Figura 17.

Ao observarmos a Figura 17, nota-se que com o aumento da concentração de hipoclorito de sódio ocorre uma diminuição no teor de amilose do amido oxidado.

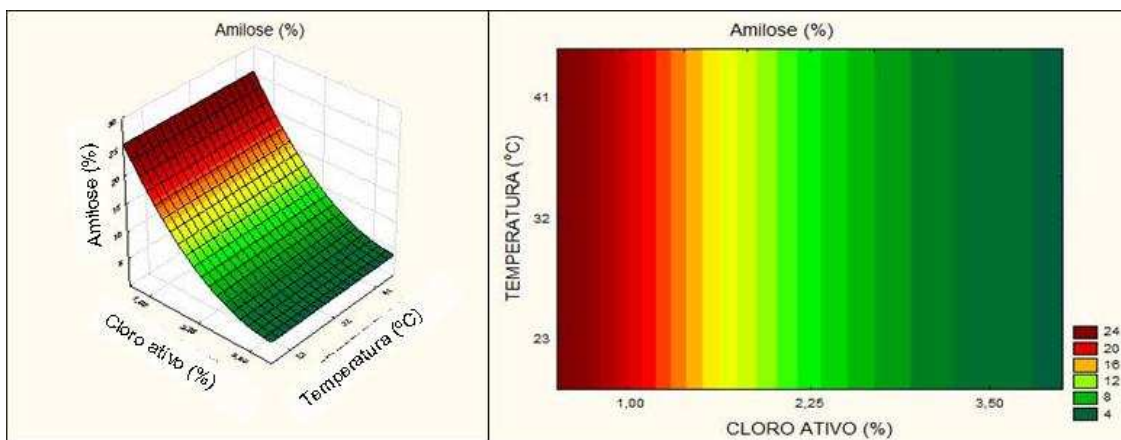


Figura 17. Efeitos da concentração de cloro ativo e da temperatura no conteúdo de amilose (%) em amido de pinhão oxidado.

Adebowale, Afolabi e Lawal (2002) sugerem que devido a sua conformação linear, a amilose reage mais amplamente à oxidação com hipoclorito de sódio do que a amilopectina, sendo mais susceptível à degradação oxidativa.

4.5.8 Claridade de pasta

Com o processo oxidativo, o amido tende a reduzir a opacidade de suas pastas com o aumento da concentração de cloro ativo utilizado. Isto se deve à formação de grupos carboxílicos na molécula que ocasiona uma repulsão eletrostática, reduzindo a reassociação das moléculas e, com isso favorecendo o aumento da percentagem de transmitância de géis (LAWAL, 2004).

Na Tabela 22 e na Figura 18 são apresentados os resultados de claridade de pastas (% de transmitância a 650 nm) do amido de pinhão nativo e tratado com diferentes níveis de cloro ativo em diferentes condições de temperatura, para géis com 1% de amido, uma hora após o preparo (1h) e após a estocagem de 24 horas a 4 °C (24h).

Tabela 22. Valores de transmitância (%) a 650 nm dos géis de amido de pinhão nativo e oxidado com hipoclorito de sódio e sob diferentes temperaturas de reação (1 hora depois do preparo dos géis e com estocagem de 24 horas a 4 °C).

Ensaio	C (%)	T (°C)	Transmitância (%)		
			1h		24h
E1	1,00	23	48,22 ^{B c}	± 0,23	78,49 ^{A e}
E2	3,50	23	98,92 ^{A b}	± 0,06	91,89 ^{B c}
E3	1,00	41	42,06 ^{B d}	± 0,41	81,07 ^{A d}
E4	3,50	41	99,43 ^{A ab}	± 0,19	95,66 ^{B b}
E5	0,50	32	10,48 ^{A e}	± 0,10	9,72 ^{A f}
E6	4,00	32	99,02 ^{A b}	± 0,09	96,67 ^{B ab}
E7	2,25	20	99,58 ^{A a}	± 0,02	97,82 ^{A ab}
E8	2,25	45	99,77 ^{A a}	± 0,03	97,69 ^{B ab}
E9	2,25	32	99,53 ^{A ab}	± 0,34	97,94 ^{A ab}
E10	2,25	32	99,97 ^{A a}	± 0,20	98,28 ^{A a}
E11	2,25	32	99,83 ^{A a}	± 0,13	97,36 ^{B ab}
E12	2,25	32	99,97 ^{A a}	± 0,04	97,33 ^{B ab}
Padrão	-	-	4,46 ^{A f}	± 0,03	4,03 ^{B g}

Os resultados representam as médias de três determinações. As amostras seguidas de letras minúsculas nas colunas e letras maiúsculas nas linhas iguais não diferem ($p \geq 0,05$) pelo teste de Tukey. C = concentração de cloro ativo (%); e T = temperatura de reação (°C).

Na Tabela 22 observa-se um aumento significativo ($p < 0,05$) na claridade de pasta dos amidos oxidados em comparação ao amido nativo. Os resultados mostram um elevado percentual de transmitância de luz para os amidos oxidados no ponto central do experimento (ensaio E9 a E12), 99,53% a 99,97%, não diferindo estatisticamente ($p > 0,05$) dos tratamentos na mesma concentração de cloro ativo (ensaio E7 e E8) e do ensaio E4

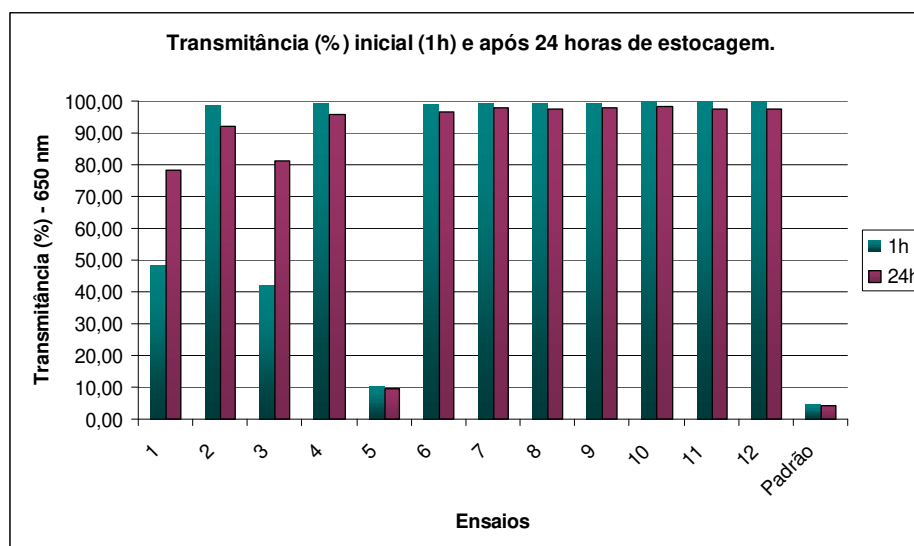


Figura 18. Percentual de transmitância (650 nm) de géis de 1% de amido de pinhão nativo e oxidados com hipoclorito de sódio, logo após o preparo (1h) e com 24 horas de estocagem a 4 °C (24h).

O amido de pinhão nativo apresentou os menores valores (4,46% e 4,03%) de percentual de transmitância de luz, diferindo estatisticamente dos demais ensaios ($p \leq 0,05$), o que indica alta opacidade do gel. Embora a diferença entre o dia inicial e o segundo dia de estocagem não seja significativa ($p > 0,05$), observa-se uma redução no valor, indicando a tendência a retrogradação do amido. A claridade de pasta ou gel pode variar de clara a opaca e esta propriedade está relacionada à dispersão da luz resultante da associação da amilose e de outros componentes presentes no amido, como lipídios e alguns pigmentos (RAPAILLE; VANHEMELRIJK, 1994).

Cereda e Wosiachi (1985), trabalhando com dispersões de 5% de amido de pinhão, observaram que o amido de pinhão produz um gel translúcido quando quente e opaco ao ser resfriado por 1 hora a 25 °C. No presente estudo, esta característica de translucidez inicial não foi observada, formando-se um gel opaco ainda quente, possivelmente pela maior presença de amilose e lipídios no amido utilizado.

Os resultados (Tabela 22) mostram que ocorreu diferença estatisticamente significativa ($p \leq 0,05$) na claridade de géis de amido de pinhão oxidado com o tempo de estocagem, exceto os ensaios E5, E7 e E10, além do padrão (amido nativo). Na maioria dos ensaios observou-se a diminuição do valor de transmitância (%) com 24 horas de estocagem a 4 °C, sugerindo a tendência à reorganização molecular do amido.

Na Figura 18, observa-se que nas características de claridade de pasta obtidas com os ensaios E1 e E3 (tratados com 1% de cloro ativo) ocorreu um aumento significativo ($p \leq 0,05$) na porcentagem de transmitância de luz após 24 horas de estocagem. A redução na opacidade dos ensaios E1 e E3 tem como uma possível explicação a transformação destes amidos em produtos de estruturas moleculares diferentes dos demais amidos oxidados.

A Tabela 23 apresenta os modelos de regressão e os coeficientes de regressão obtidos para o percentual de transmitância (650 nm) para os amidos oxidados em 1h (logo após preparo dos géis) e 24h. Os modelos de regressão baseados no coeficiente de determinação (R^2) explicam 99,1% das respostas para o percentual de transmitância em 1h e 80,1% para 24h. Os resultados indicam que os modelos quadráticos podem ser utilizados para demonstrar os níveis de oxidação de amido de pinhão com hipoclorito de sódio nas temperaturas estudadas. Para os valores obtidos em 1h, todas as variáveis foram significativas ($p \leq 0,05$). Já para os valores obtidos em 24h, somente a interação da concentração de cloro ativo com a temperatura não foi significativa.

As análises de variância dos modelos matemáticos obtidos para os valores de transmitância (%) de luz a 650 nm estão apresentadas nos Apêndices 4A e 4B.

Tabela 23. Modelo de regressão e coeficiente de regressão (R^2) dos percentuais de transmitância de luz (650 nm) de amido de pinhão com diferentes níveis de modificação por oxidação com hipoclorito de sódio.

	Modelo % de Transmitância a 650 nm	R^2
Dia 1	$y_i = 99,8275 + 29,1618 x_1 - 23,8030 x_1^2 - 0,67266 x_2 - 1,3404 x_2^2 + 1,6658 x_1 x_2$	0,99
Dia 2	$y_i = 97,7266 + 18,8697 x_1 - 19,44131 x_1^2 + 0,77043 x_2 + 2,8396 x_2^2$	0,80

y_i = função da resposta genérica; x_1 = concentração de cloro ativo (% - amido em base seca); x_2 = temperatura de reação ($^{\circ}\text{C}$); $p \leq 0,05$ (nível de probabilidade do teste F).

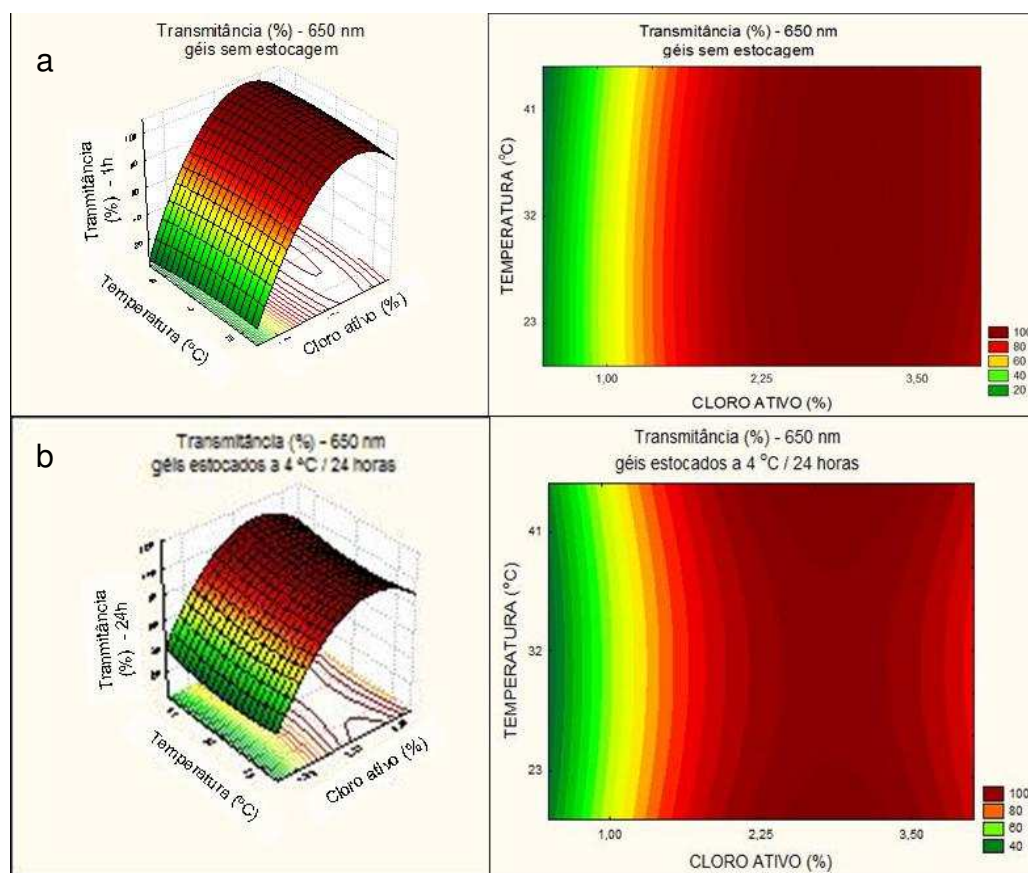


Figura 19. Efeitos da concentração de cloro ativo e da temperatura na claridade de géis de amido de pinhão oxidado 1 hora após o preparo (a) e com 24 horas de estocagem a 4°C (b).

As transmitâncias de luz dos amidos oxidados foram maiores com o aumento do nível de cloro aplicado até os valores dos pontos centrais testados, com uma pequena redução nos ensaios com maiores níveis de cloro ativo, porém não estatisticamente diferentes ($p > 0,05$). Estes resultados podem ser mais bem evidenciados nas superfícies de resposta representadas na Figura 19.

O aumento na transmitância (%) após a oxidação pode ser explicado pela substituição de grupos hidroxilas por grupos carbonilas e carboxilas que causam repulsão entre moléculas adjacentes de amido e, aparentemente reduzem as interligações que estão relacionadas à transmitância de luz (SANDHU et al., 2008).

Lawal (2004) trabalhou com amido de taioba modificado (oxidado, acetilado e ácido-modificado) e observou o aumento na claridade de pastas na concentração de 1% de amido após as modificações e a redução desta característica com o aumento do tempo de estocagem, indicando a tendência a retrogradação.

Jyothi et al. (2005) notaram a elevação do percentual de transmitância em amido de mandioca até a concentração de 2,5% de cloro ativo (95,72%), com uma pequena redução na concentração de 5,0% (95,50%).

A tendência à retrogradação também pode ser observada nas análises de propriedades de pasta. Sangseethong, Lertpanit e Sriroth (2006), observaram uma redução na viscosidade de pastas de amido de mandioca tratados com hipoclorito de sódio (3% de cloro ativo) nos pHs 8,0 e 9,0 durante a estocagem. A explicação por eles levantada foi de que o amido tratado nessas condições torna-se mais lábil e susceptível à degradação química, com a formação de dois grupos aldeídos nos carbonos C-2 e C-3 da unidade de glicose (amido dialdeído), favorecendo a formação de grupos dicarboxilas nestes carbonos, que levam à despolimerização imediata, favorecendo a redução na retrogradação.

A solubilidade do grânulo de amido está relacionada com a claridade de pasta. Quanto mais solúvel for o amido, mais transparente será a pasta por ele

formada (TAKIZAWA et al., 2004). No presente estudo, os géis formados dos amidos que apresentaram os maiores valores de ISA (E2, E4 e E6) foram estatisticamente semelhantes ($p > 0,05$) aos maiores valores observados de percentual de transmitância de luz (E2, E4, E6, E7, E8, E9, E10, E11, E12).

As pastas mais opacas, com valores em torno de 4 % de transmitância para o amido nativo, também apresentaram os maiores valores de amilose (27%) e pastas mais translúcidas apresentaram os menores valores. Wang, White e Pollak (1993) afirmaram que amidos com alto teor de amilose apresentam menores valores de transmitância. Ciacco e Cruz (1982) citam que amidos com alta tendência a retrogradação produzem pastas mais opacas.

5 CONCLUSÕES

Os métodos de extração e o lote das amostras apresentaram efeitos significativos sobre os rendimentos de extração e sobre os principais parâmetros de cor do amido de pinhão.

Os métodos propostos por Wosiacki e Cereda (1985) e Bello-Pérez et al. (2006) para a extração de amido de pinhão estocado não apresentaram diferença estatística quanto aos valores de rendimento de extração, 40,75% e 35,15%, respectivamente. Para o amido sem estocagem, o método sugerido por Bello-Pérez et al. (2006) apresentou o maior valor (56,62%), sendo este método selecionado para a continuação dos trabalhos.

As amostras de amido de pinhão obtidas dos pinhões estocados apresentaram valores superiores de saturação de cor e inferiores quanto ao ângulo de tonalidade, tendendo mais para o vermelho que as amostras obtidas dos pinhões sem estocagem.

Os grânulos de amido de pinhão, obtidos da matéria prima estocada, apresentaram tamanhos e formatos irregulares, predominando as formas arredondadas e ovais, com presença marcante da cruz de Malta, contendo em sua composição em torno de 82,9% de amido dos quais 27,25% é amilose.

A aplicação de hipoclorito de sódio no amido de pinhão obtido de matéria-prima estocada, extraído segundo Bello-Pérez et al. (2006), proporcionou modificações nas suas principais propriedades tecnológicas.

A concentração de cloro ativo exerceu efeito significativo sobre o índice de solubilidade em água, o teor de carboxilas e carbonilas, o teor de amilose e o percentual de transmitância de luz (650 nm) do amido de pinhão.

O efeito da temperatura como variável independente foi observado apenas no índice de solubilidade em água, no teor de carbonilas e no percentual de transmitância de luz (650 nm) do amido de pinhão.

A oxidação do amido de pinhão promoveu uma redução na viscosidade de pasta. Em condições mais drásticas de tratamento, as pastas apresentaram comportamento praticamente retilíneo após leve pico de viscosidade, indicando a despolimerização dos amidos assim tratados.

A oxidação foi mais intensa quando o amido foi tratado com 3,5% de cloro ativo, seguido do tratamento com 4% de cloro ativo, em que foram observados o aumento no teor de carboxilas e carbonilas e a redução do teor de amilose.

O ensaio tratado com 0,5% de cloro ativo a 32 °C pode ser considerado um amido branqueado devido ao teor de carboxilas apresentado. Os demais ensaios podem ser classificados como oxidados.

Os valores de luminosidade, saturação de cor e ângulo de tonalidade dos amidos oxidados mais intensamente indicam a degradação alcalina do amido que forma compostos de coloração escura.

6 APÊNDICES

APÊNDICE 1. ANÁLISE DE VARIÂNCIA: Índice de Solubilidade em Água

Apêndice 1A. Análise de Variância (ANOVA) do modelo matemático para o Índice de Solubilidade em Água do amido de pinhão modificado quimicamente com hipoclorito de sódio.

ANOVA – ISA						
Fonte de Variação	Soma de quadrados	GL	Quadrado médio	F calculado	F tabelado (5%)	R ²
Regressão	626,42	5	125,28	6,65	4,39	0,847
Resíduo	113,05	6	18,84			
Falta de ajuste	112,62	3	37,54	260,01		
Erro puro	0,43	3	0,14			
Total SS	739,47	11				
ANOVA MODIFICADA – ISA						
Fonte de Variação	Soma de quadrados	GL	Quadrado médio	F calculado	F tabelado (5%)	R ²
Regressão	563,36	2	281,68	13,39	4,26	0,770
Resíduo	168,32	9	21,04			
Falta de ajuste	168,22	6	28,04	558,22		
Erro puro	0,10	3	0,05			
Total SS	739,47	11				

R² = coeficiente de regressão.

APÊNDICE 2. ANÁLISE DE VARIÂNCIA: Teor de carboxilas e carbonilas

Apêndice 2A. Análise de Variância (ANOVA) do modelo matemático para o conteúdo de carboxilas (COOH) do amido de pinhão modificado quimicamente com hipoclorito de sódio.

ANOVA – COOH						
Fonte de Variação	Soma de quadrados	GL	Quadrado médio	F calculado	F tabelado (5%)	R ²
Regressão	1,95	5	0,39	22,29	4,39	0,949
Resíduo	0,11	6	0,02			
Falta de ajuste	0,10	3	0,03	220,40		
Erro puro	0,00	3	0,00			
Total SS	2,06	11				

ANOVA MODIFICADA – COOH						
Fonte de Variação	Soma de quadrados	GL	Quadrado médio	F calculado	F tabelado (5%)	R ²
Regressão	1,91	2	0,96	59,78	4,26	0,930
Resíduo	0,14	9	0,02			
Falta de ajuste	0,14	6	0,02	151,18		
Erro puro	0,00	3	0,00			
Total SS	2,06	11				

R² = coeficiente de regressão.

Apêndice 2B. Análise de Variância (ANOVA) do modelo matemático para o conteúdo de carbonilas (COH) do amido de pinhão modificado quimicamente com hipoclorito de sódio.

ANOVA – COH						
Fonte de Variação	Soma de quadrados	GL	Quadrado médio	F calculado	F tabelado (5%)	R ²
Regressão	0,24	5	0,05	61,58	4,39	0,980
Resíduo	0,00	6	0,00			
Falta de ajuste	0,00	3	0,00	1,21		
Erro puro	0,00	3	0,00			
Total SS	0,25	11				

ANOVA MODIFICADA – COH						
Fonte de Variação	Soma de quadrados	GL	Quadrado médio	F calculado	F tabelado (5%)	R ²
Regressão	0,24	4	0,06	72,80	4,12	0,976
Resíduo	0,01	7	0,00			
Falta de ajuste	0,00	4	0,00	1,29		
Erro puro	0,00	3	0,00			
Total SS	0,25	11				

R² = coeficiente de regressão.

APÊNDICE 3. ANÁLISE DE VARIÂNCIA: Teor de amilose

Apêndice 3A. Análise de Variância (ANOVA) do modelo matemático para o teor de amilose do amido de pinhão modificado quimicamente com hipoclorito de sódio.

ANOVA – AMILOSE						
Fonte de Variação	Soma de quadrados	GL	Quadrado médio	F calculado	F tabelado (5%)	R ²
Regressão	535,93	5	107,19	222,66	4,39	0,994
Resíduo	2,89	6	0,48			
Falta de ajuste	1,91	3	0,64	1,96		
Erro puro	0,98	3	0,33			
Total SS	538,82	11				

ANOVA MODIFICADA – AMILOSE						
Fonte de Variação	Soma de quadrados	GL	Quadrado médio	F calculado	F tabelado (5%)	R ²
Regressão	535,02	2	267,51	635,07	4,26	0,993
Resíduo	3,79	9	0,42			
Falta de ajuste	2,81	6	0,47	1,44		
Erro puro	0,98	3	0,33			
Total SS	538,82	11				

R² = coeficiente de regressão.

APÊNDICE 4. ANÁLISE DE VARIÂNCIA: Claridade de pastas

Apêndice 4A. Análise de Variância (ANOVA) do modelo matemático para o percentual de transmitância de luz (650 nm) no dia 1 do amido de pinhão modificado quimicamente com hipoclorito de sódio.

ANOVA – TRANSMITÂNCIA (DIA 1)						
Fonte de Variação	Soma de quadrados	GL	Quadrado médio	F calculado	F tabelado (5%)	R ²
Regressão	10522,06	5	2104,41	136,61	4,39	0,991
Resíduo	92,43	6	15,41			
Falta de ajuste	92,30	3	30,77	704,17		
Erro puro	0,13	3	0,04			
Total SS	10614,50	11				

R² = coeficiente de regressão.

Apêndice 4B. Análise de Variância (ANOVA) do modelo matemático para o percentual de transmitância de luz (650 nm) no dia 2 do amido de pinhão modificado quimicamente com hipoclorito de sódio.

ANOVA - TRANSMITÂNCIA (DIA 2)						
Fonte de Variação	Soma de quadrados	GL	Quadrado médio	F calculado	F tabelado (5%)	R ²
Regressão	5574,35	5	1114,87	4,82	4,39	0,801
Resíduo	1388,75	6	231,46			
Falta de ajuste	1388,11	3	462,70	2162,54		
Erro puro	0,64	3	0,21			
Total SS	6963,10	11				

ANOVA MODIFICADA - TRANSMITÂNCIA (DIA 2)						
Fonte de Variação	Soma de quadrados	GL	Quadrado médio	F calculado	F tabelado (5%)	R ²
Regressão	5573,99	4	1393,50	7,02	4,12	0,801
Resíduo	1389,11	7	198,44			
Falta de ajuste	1388,47	4	347,12	1622,32		
Erro puro	0,64	3	0,21			
Total SS	6963,10	11				

R² = coeficiente de regressão.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AACC. Approved methods of the AACC (8th ed). St. Paul, MN: **American Association of Cereal Chemists**. 1995. Paginação irregular.

ADEBOWALE, K. O.; AFOLABI, T. A.; LAWAL, O. S. Isolation, chemical modification and physicochemical characterization of bambarra groundnut (*Voandzeia subterranean*) starch and flour. **Food Chemistry**, v. 78, p. 305–311, 2002.

AMARANTE, C. V. T.; MOTA, C.S.; MEGGUER, C. A.; IDE, G.M. Conservação pós-colheita de pinhões [sementes de *Araucaria angustifolia* (Bertoloni) Otto Kuntze] armazenados em diferentes temperaturas. **Ciência Rural**, v. 37, n. 2, p. 352-356, 2007.

ANDERSON, R.A. CONWAY, H. F.; PFEIFER, V.F; GRIFFIN, Jr. E.L. Gelatinization of corn grits by roll and extrusion cooking. **Cereal Science Today**. v. 14, n. 1, p. 11-12, 1969.

ANGELI, A. *Araucaria angustifolia* (Araucaria). 2003. Disponível em: www.ipef.br/identificacao/araucaria.angustifolia.asp. Acesso em: 10/08/2007.

AOAC. **Official Methods of Analysis of the Association of Analytical Chemists**. Washington: 1994.

APLEVICZ, K.S. **Caracterização de produtos panificados à base de féculas de mandioca nativas e modificadas**. 2006, 131p. Dissertação (Mestrado em Ciencia e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.

AQUILA, M.E.A.; FERREIRA, A.G. Germinação de sementes escarificadas de *Araucaria angustifolia* em solo. **Ciência e Cultura**, Campinas, v.36, n.9, p.1583-1589, 1984.

ARAUCARIA angustifolia: a árvore do pinhão. Disponível em:
www.jardimdeflores.com.br/floresefolhas/A20pinhao.htm. Acesso em 10/08/2007.

ARIAS, L.V.B. Fécula de mandioca e polvilho azedo para fabricação de pão de queijo. In: Pizzinato, A; ORMESE, R.de C.S.S. Seminário Pão de Queijo: ingredientes, formulação e processo. Campinas: Governo do estado de São Paulo/ Secretaria de Agricultura e Abastecimento/ Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios/ Instituto de Tecnologia de Alimentos/ Centro de Tecnologia de Cereais e Chocolate, p.1-14, 2000.

ASCHERI, J.L.R. **Extração e caracterização de amido de adlay (*Coix lacryma, Jobi L.*)**. 1987, 119p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1987.

AUTIO, K.; SUORTI, T.; HAMUNEN, A.; POUTANEN, K. Heat-induced structural changes of acidhydrolysed and hypochlorite-oxidized barley starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, p. 155-161, 1996.

BELLO-PÉREZ, L. A.; GARCÍA-SUÁREZ, F.J.; MÉNDEZ-MONTEALVO, G.; NASCIMENTO, J. R. O.; LAJOLO, F. M.; CORDENUNSI, B. R. Isolation and characterization of starch from seeds of *Araucaria brasiliensis*: A novel starch for application in food industry. **Starch/Stärke**, v. 58, p. 283-291, 2006.

BELLO-PEREZ, L.A.; MOTEALVO, M.G.M.; ACEVEDO, E.A. Almidón: definición, estructura y propiedades. In: LAJOLO, F.M.; MENEZES, E. W. de.

Carbohidratos em alimentos regionales iberoamericanos. São Paulo: Ed. da USP, p.19-46. 2006.

BEMILLER, J.N. Starch modification: challenges and propects. **Starch/ Stärke**, v.49, n.4, p.127-131, 1997.

BILIADERIS, C.G. Physical characteristics, enzymatic digestibility, and structure of chemically modified smooth pea and waxy maize starches, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 30, p. 925–930, 1982.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução n. 12 de Julho de 1978 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Aprova as normas técnicas especiais do estado de São Paulo, revistas pelo CNNPA, relativas a alimentos e bebidas. **Diário Oficial da União**, Brasília, p. 23-24, 1978. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_78_amidos.htm. Acessado em: 10/08/2007.

BRASIL. Portaria nº. 06-N, de 15 de janeiro de 1992. Lista oficial de espécies da flora brasileira ameaçadas de extinção. **Diário Oficial da União** (da República Federativa do Brasil), Brasília, 23 jan. 1992. p. 870-872.

CARVALHO, P. E. R. **Espécies florestais brasileiras: recomendações silviculturais, potencialidades e uso da madeira.** Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; Centro Nacional de Pesquisa de Florestas – Colombo: EMBRAPA – CNPF; Brasília: EMBRAPA – SPI, 1994. 640p.

CAVARIANI, C. **Secagem estacionária de sementes de milho com distribuição radial de fluxo de ar.** 1996, 86p. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) – Faculdade de Agronomia, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1996.

CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.; DEMIATE, I.M. Amidos modificados. In: CEREDA, M. P. (Coord.) **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v.3, 711p., 2003. (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas).

CEREDA, M.P.; WOSIACKI, G. Characterization of pinhão starch, Part II: Rheological properties of the pastes, **Starch/Stärke**, v. 37, p. 404–407, 1985.

CHANG, Y.H.; LIM, S.T.; YOO, B. Dynamic rheology of corn starch–sugar composites. **Journal of Food Engineering**, v. 64, p. 521–527, 2004.

CHANG, P.S.I.; PARK, K. O.; SHIN, H. K.; SUH, D. S.; KIM, K. O. Physicochemical Properties of Partially Oxidized Corn Starch from Bromide-Free TEMPO-Mediated Reaction. **Journal of Food Science**, v. 73, n. 3, p. 173-178, 2008.

CHATTOPADHYAY, S.; SINGHAL, R.S.; KULKARNI, P.R. Optimization of synthesis of oxidized starch from corn and amaranth for use in film-forming application. **Carbohydrate Polymers**, v. 34, n 4, p. 203–213, 1997.

CIACCO, C. F.; CRUZ, R. **Fabricação de amido e sua utilização**., São Paulo: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia. v. 7, 146p., 1982. (Série Tecnologia Agroindustrial – Programa de Adequação)

CIE, International Commission on Illumination. Disponível em: http://www.cie.co.at/index_ie.html. Acesso em 10/08/2007.

CORBINEAU, F.; SALMEN ESPINDOLA, L.; VINEL, D.; CÔME, D. Cellular and metabolic events associated with dehydration of recalcitrant *Araucaria angustifolia* embryos. In: ELLIS, R.H. et al. **Basic and applied aspects of seed biology**. Reding, United Kingdom, 1995. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, p.715-721. 1997.

CORDENUNSI, B.R.; MENEZES E.W.; GENOVESE M.I.; COLLI, C.; SOUZA, A.G.; LAJOLO, F.M. Chemical composition and glycemic index of Brazilian Pine (*Araucaria angustifolia*) seeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 3412-3416, 2004.

CRUZ, R. **Isolamento, caracterização e modificação de amido de chuchu** (*Sechium edule*, Swartz). 1982, 266p. Tese (Doutorado em engenharia de Alimentos Agrícola) – Faculdade de Engenharia de Alimentos Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1982.

DIAS, A. R. G. **Efeito de oxidantes, de ácidos orgânicos e de fração solúvel em água na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado.** 2001. 149 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

DOMINGUES, M.A.C. **Efeito da interação genótipo x ambiente no estado de São Paulo sobre os parâmetros de qualidade de trigo e nas características físico-químicas e funcionais do amido.** 2002, 140p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

EDUARDO, M. P. **Hidrólise enzimática de mandioca e puba para obtenção de xarope de maltose.** 2002, 54p. . Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

FARRANT, J.M.; PAMMENTER, N.W.; BERJAK, P. Germination-associated events and the desiccation sensitivity of recalcitrant seeds – a study on three unrelated species. **Planta**, Heidelberg, v.178, p.189 -198, 1989.

FOWLER, J.A.P.; BIANCHETTI, A.; ZANON, A. **Conservação de sementes de pinheiro do Paraná sob diferentes condições de ambientes e embalagens.**

Colombo: Embrapa-CNPQ, 1998. 4p. (Comunicado Técnico, 34).

FERREIRA, M. M. P. **Desenvolvimento, caracterização e secagem de sementes com cobertura artificial.** 2003, 264p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

FORSSELL, P.; HAMUNEN, A.; AUTIO, K.; SUORTTI, T.; POTANEN, K. Hypochlorite oxidation of barley and potato starch. *Starch/Starke*. v. 47, n. 10, p. 371–377, 1995.

FRANCO, C.M.L. **Contribuição ao estudo da estrutura do grânulo de amido de milho: Tratamento térmico, hidrólise enzimática e permeação em gel.** 1993, 137p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.

FRANCO, C.M.L.; DAIUTO, E. R.; DEMIATI, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. **Propriedades gerais do amido.** Campinas: Fundação Cargill, 224p, 2001.

GARCIA, D. C.; BARROS, A.C.S.A.; PESKE, S.T.; MENEZES, N.L. Secagem de sementes. **Ciência Rural**, v. 34, n. 2, p. 603-608, 2004.

GURGEL, J.T.A.; GURGEL FILHO, O. Evidências de raças geográficas no pinheiro-brasileiro, *Araucaria angustifolia* (Bert.) O. Ktze. **Ciência e Cultura**, São Paulo, v.17, n.1, p.33-39, 1965.

HAN, J. S.; AHN, S.Y. Characteristics in oxidation of Korean corn starch with sodium hypochlorite. **Korean Journal of Food Science and Technology**. V. 29, n. 6, p. 1094-1100, 1997.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3^a ed. São Paulo, SP:IAL. v.1, 533p., 1985.

JYOTHI, A.N.; SASIKIRAN, K.; SAJEEV, M. S.; REVAMMA, R. Gelatinisation properties of cassava starch in the presence of salts, acids and oxidizing agents. **Starch/Starke**. v. 57, p. 547–555, 2005.

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

LAWAL, O. S. Composition, physicochemical properties and retrogradation characteristics of native, oxidized, acetylated and acid-thinned new cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium*) starch. **Food Chemistry**, v. 87, p. 205–218, 2004.

LEACH, H. W. Gelatinization of starch. In: **Starch: Chemistry and Technology**. New York: Academic Press. v. 1, c XII, p. 289-301, 1965.

LI, W.; LIN, R.; CORKE, H. Physicochemical properties of common and tartary buckwheat starch. **Cereal Chemistry**, v. 74, n. 1, p. 79-82, 1997.

LIMA, E. E.; FIGUEIREDO, R. M.F.; QUEIROZ, A. J. M. Cinética de secagem de polpa de facheiro. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v.9, n.1, p.17-28, 2007.

MACHADO, E.L.; SILVA, A. C.; SILVA, M. J.; LEITE, A.; OTTOBONI, L. M. M.. Endogenous protein phosphorylation and casein kinase activity during seed development in *Araucaria angustifolia*. **Phytochemistry**. v. 61, p. 835–842, 2002.

MALDONADO, H.G.; LOPEZ, O.P. Amylolytic enzymes and products devired from starch: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutricion**. v. 35, n. 5, p. 373-403, 1995.

MILLAN-TESTA, C.E. MENDEZ-MONTEALVO, M. G.; OTTENHOF,, M. A.; FARHAT, I. A.; BELLO-PÉREZ, L. A.. Determination of the molecular and structural characteristics of okenia, mango and banana starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 495-501, 2005.

MINOLTA. **Precise color communication**: color control from feeling to instrumentation. Japão, 49 p. 1994.

MIRANDA, M.Z. **Efeito do tempo de germinação do trigo e das variáveis de extrusão na qualidade tecnológica e nutricional da farinha integral**. 1998. 233p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

MOORTHY, S. N. Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: A review. **Starch/Stärke**, v. 54, p. 559-592, 2002.

MORIKAWA , K; NISHINARI, K. Effects of concentration dependence of retrogradation behaviour of dispersions for native and chemically modified potato starch. **Food Hydrocolloids**. v. 14, p. 395–401, 2000.

NEMTANU, M.R.; MINEA, R.; KAHRAMAN, K.; KOKSEL, H.; NG, P.K.W.; POPESCU, M.I.; MITRU, E. Electron beam technology for modifying the functional

properties of maize starch. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 580, p. 795–798, 2007.

OLIVEIRA, F. C. .; PETTERMENN, A. C.; NOREÑA, C. P. Z.; WADA, K.; MARCZAK, L. D. F. Comparação entre as isotermas de desorção e propriedades termodinâmicas do pinhão cru e cozido. **XX Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, p. 848, 2006a.

OLIVEIRA, F. C; PETTERMENN, A. C.; BERNSTEIN, A.; ROSA, P. T.; TESSER, J. C.; MIRANDA, M. Z.; BRANDELLI, A.; NOREÑA, C. P. Z.; WADA, K.; MARCZAK, L. D. F. Produção de farinha de pinhão: Variáveis de processo e aplicação na produção de mistura em pó para suflê. **XX Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, p. 849, 2006b.

PAREDEZ-LOPÉZ, O.; BELLO-PÉREZ, L. A.; LÓPEZ, M. G. Amylopectin: Structural, gelatinisation and retrogradation studies. **Food Chemistry**, v. 50, p. 411-417, 1993.

PAROVUORI, P.; HAMUNEN, A.; FORSSEL, P.; AUTIO, K.;POUTANEN, K. Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide. **Starch/Starke**. v. 47, p. 19–23, 1995.

PASCHALL, E.F. Phosphation with inorganic phosphate salts. In: Whistler, R.L. Editor, *Methods in carbohydrate chemistry*. New York: Academic Press, v. 4, p. 294–296, 1964.

PATEL, F.K.; MEHTA, H. U.; SRIVASTAVA, H. C. Kinetics and mechanism of oxidation of carbohydrates with chlorine and its derivates. **Starch/Stärke**, v. 25, n. 8, p. 266–271, 1973.

PLATA-OVIEDO, M. **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 (UNICAMP).

QUISPE, N.B.P. **Estudo do comportamento reológico em cisalhamento estacionário e oscilatório de suspensões de amido de amaranto (*Amaranthus cruentus*)**. 2003, 88p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

RAEKER, M.O.; GAINES, C. S.; FINNEY, P. L.; DONELSON, T. . Granule size distribution and chemical composition of starches from 12 soft wheat cultivars. **Cereal Chemistry**., v. 75, n. 5, p. 721-728, 1998.

RAMOS, A. ; CARNEIRO, J. G. A.; SOUZA, G. B. ; BIANCHETTI, A. Alterações bioquímicas e fisiológicas imediatas em sementes de *Araucaria angustifolia* (Bert.) O. Ktze. submetidas a secagem em estufa. In: simpósio bilateral Brasil-finlândia sobre atualidades florestais, 1988, Curitiba. **Simpósio...** Curitiba: Universidade Federal do Paraná, p.97-110, 1988.

RATTI, C. Hot air and freeze-drying of high-value foods: review. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 49, n. 2, p. 311-319, 2001.

REITZ, R.; KLEIN, R.M. Araucariaceae. Itajaí: Herbário Barbosa Rodrigues, 1966. 29p. In: CARVALHO, P. E. R. **Espécies florestais brasileiras: recomendações silviculturais, potencialidades e uso da madeira**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; Centro Nacional de Pesquisa de Florestas – Colombo: EMBRAPA – CNPF; Brasília: EMBRAPA – SPI, 640p., 1994.

RIBEIRO, E.P.; SERAVALLI, E.A.G. **Química de alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher. Instituto de Mauá de Tecnologia, 183p, 2004.

RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, A.I.; DURAND, S.; GARNIER, C.; TECANTE, A.; DOUBLIER, J.L. Rheology-structure properties of waxy maize starch–gellan mixtures. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 1223–1230, 2006.

RONALD, C.D. The new starches. **Food products design**. p. 34-56, 1998.

SALMEN-ESPINDOLA, L.; NOIN, M.; CORBINEAU, F.; COME, D. Cellular and metabolic damage induced by desiccation in recalcitrant *Araucaria angustifolia* embryos. **Seed Science Research**, Baton Rouge, v.4, n.2, p.193-201, 1994.

SANDHU, K.S.; KAUR, M.; SINGH, N.; LIM, S. T. A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. **Elsevier Ltd - LWT**, v. 41, 2008.

SANGSEETHONG, K.; LERTPHANICH, S.; SRIROTH, K. Physicochemical properties of oxidized cassava starch prepared under various alkalinity levels. **Starch/Starke**. Lectures 57, Starch Convention, 2006. Disponível em: <http://www.agfdt.de/ie/downlst.htm>. Acesso em 15/10/2008.

SCALLET, B.L.; SOWELL, E.A. Production and use of hypochlorite-oxidized starches. In: WHISTLER, R.L.; PASCHALL, U.F. **Starch: chemistry and technology**. New York: Academic Press. v.2, p. 337-351, 1967.

SITOHY, M. Z.; LABIB, S. M.; RAMADAN, M. F. Optimizing the conditions for starch dry phosphorylation with sodium mono-and dihydrogen orthophosphate under heat and vacuum. **Starch/Stärke**, v. 52, n. 4, p. 95-100, 2000.

SHIMIZU, J. I.; OLIVEIRA, Y. M. M. Distribuição da variação e usos de recursos: genética de araucária no Sul do Brasil. Curitiba-PR: **Embrapa** URPFCS, doc. 04, 09 p., 1981.

SMITH, R.J.; CARUSO, J.L. Determination of phosphorus. In: Whistler, R.L. Editor, *Methods in carbohydrate chemistry*. New York: Academic Press, v. 4, p. 42–46, 1964.

STAHL, J. A. Efeito da modificação por fosfatação sobre as propriedades do amido de pinhão (*Araucaria angustifolia*, Bert, O. Ktze). 2003, 119p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

STAHL, J. A.; LOBATO L. P.; BOCHI V. C.; KUBOTA E. H.; GUTKOSKI L. C.; EMANUELLI, T. Physicochemical properties of Pinhão (*Araucaria angustifolia*, Bert, O. Ktze) starch phosphates. **Food Science and Technology**, v. 40, n. 7, p. 1206-1214, 2007.

TAGGART, P. Starch as an ingredient: manufacture and application. In: ELIASSON, A.C. **Starch in food: Structure, function and application**. CRC Press, Inc., Boca Raton, 2004.

TAKIZAWA, F.F.; SILVA, G. de O. da; KONKEL, F.E.; DEMIATE, I.M. Characterization of tropical starches modified with potassium permanganate and lactic acid. **Brazilian Journal of Biology and Technology**, v.47, n.6, p.921-931, nov.2004.

TEIXEIRA, M.A.V. **Amido resistente: Estudos da estrutura, ocorrência e propriedades nutricionais em amido de milho e de banana**. 1998, 93p.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

THEBAUDIN, J. Y.; LEFEBVRE, A. C.; DOUBLIER, J. L. Rheology of starch pastes from starches of different origins: Applications to starch-based sauces. **Lebensmittel – Wissenschaft und Technologie**, v. 31, p. 354-360, 1998.

TOMPSETT, P.B. Manejo e armazenamento de sementes de ***Agathis* spp e *Araucaria* spp.** **Silvicultura**, São Paulo, v.8, n.30, p.290-293, 1993.

TORNEPORT, L.J.; SALOMONSSON, B. A. C.; THEANDER, O. Chemical characterization of bromide oxidized potato starch. **Starch/Stärke**, v. 42, n.11, p. 413-417, 1990.

VILPOUX, O. **O mercado de amidos em alimentos estudo comparativo França – Brasil.** Revista ABAM, n.11, 2005a. Disponível em: www.abam.com.br/revista/revista12/ceteagro.php. Acesso em: 03/08/2007.

VILPOUX, O. **O mercado de amido no Mundo.** Revista ABAM, n. 9, 2005b. Disponível em: www.abam.com.br/revista/revista9/ceteagro.php. Acesso em: 03/08/2007.

WANG, Y.J.; WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, n 11, p. 207–217, 2003.

WANG L. Z.; WHITE P. J. Structure and properties of amylose, amylopectin, and intermediate materials of oat starches. **Cereal Chemistry**, v. 71, n.. 3, p. 263-268, 1994.

WANG, Y.J. WHITE, P.; POLLAK, L. Physicochemical properties of starches from mutant genotypes of the Oh43 inbred line. **Cereal Chemistry**, v.7, n.2, p.199-203, 1993.

WING, R. E. Oxidation of starch by thermochemical processing. *Starch/Stärke*, v. 46, n.11, p. 414-418, 1994.

WOSIACKI G.; CEREDA M.P. Characterization of pinhão starch, Part I: Extraction and properties of the granules, **Starch/Stärke**, v. 37, n. 7, p. 224–227, 1985.

WOSIACKI G.; CEREDA M.P. Characterization of pinhão starch, Part III: Hydration of the granules and susceptibility to enzymatic hydrolysis, **Starch/Stärke**, v.41, n.9, p. 327–330, 1989.

WURZBURG, O.B. Modified starches: properties and uses. Boca Raton : CRC Press, 277p., 1986.