



Agentes oxidantes: Propriedade de expansão – amido de mandioca

Barbara Mendes, EPA, UNESPAR/Campus de Campo Mourão

barbaraa.m.nds@gmail.com

Nabi Assad Filho EPA, UNESPAR/Campus de Campo Mourão

nabiassadfilho@hotmail.com

Tânia Maria Coelho EPA, UNESPAR/Campus de Campo Mourão

coelho.tania@ymail.com

Resumo: Este trabalho tem o objetivo de obter maior expansão nos biscoitos de polvilho, usando amido modificado com propriedade de expansão juntamente com amido pré-gelatinizado comercial, almejando um produto com teor padrão de expansão, superando assim o polvilho na forma nativa que apresenta algumas limitações no processamento de alimentos e às vezes se comportando de forma inadequada para determinados fins. Este produto final tem como intuito disponibilizar a sociedade um amido com característica de expansão adequada e de maior qualidade. A modificação do amido, que foi realizada neste trabalho, se deu via reação química usando peróxido de hidrogênio, como agente oxidante atribuindo valores mais baixos de viscosidade e clareamento das pastas, e anidrido acético como agente de expansão e regulador de pH, aumentando a acidez. As amostras produzidas foram analisadas via métodos físico-químicos, tendo como resultados amostras com característica de expansão 38% acima das amostras feitas com amido natural foram observados também, uma pasta mais clara, a diminuição da viscosidade, o aumento da acidez e da capacidade de expansão do produto final.

Palavras-chave: Peróxido de hidrogênio; Anidrido acético; Amido modificado.

1 Introdução

O amido é definido por Bruice (2006) como um polissacarídeo pertencente à classe dos carboidratos, é formado por meio da união de várias unidades de D-glicose, e considerado a principal fonte de armazenamento de energia nas plantas. O amido é sintetizado em função do excesso de glicose da fotossíntese, trata-se de uma substância essencial para o metabolismo dos seres vivos, presente em sementes, raízes, e tuberosas como, por exemplo, a mandioca.

Na economia do Brasil o cultivo de mandioca tem grande relevância, atuando entre os principais produtores mundiais de acordo com a Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento (SEAB, 2016/2017), é uma cultura que não demanda tecnologia, se adapta a qualquer clima e região, tem baixo custo de produção e seu processamento é acessível a todos. Dela é extraído o polvilho sendo o amido considerado seu principal constituinte, um produto muito usado nas indústrias alimentícias tanto na sua forma natural, quanto nas modificadas, e as modificações tem revolucionado o mercado de



diferentes setores industriais.

Segundo Ribeiro (2011), o constante interesse em amidos modificados surge porque tais modificações alteram características essenciais do amido natural -destacando a alteração da solubilidade - facilitando o processo de fabricação de diversos produtos industrializados e com capacidade de melhorar a qualidade destes.

“Os amidos modificados são utilizados por apresentarem vantagens tecnológicas quando aplicados a processos e produtos nos quais os amidos nativos normalmente não são eficientes” (RIBEIRO, 2011, p. 31).

Segundo Cereda; Vilpoux; Demiate (2004), “os grânulos não modificados dos amidos hidratam facilmente, intumescem rapidamente, rompem-se, perde viscosidade e produzem uma pasta pouco espessa, elástica e coesiva”.

O amido modificado, por processos físicos ou químicos, pode originar novas propriedades ou pode corrigir características indesejáveis em relação ao amido nativo. Os amidos oxidados adquirem as seguintes características que o amido nativo não tem (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2004):

- Viscosidade da pasta quente mais baixa, devido ao menor peso molecular médio;
- Baixas taxas de retrogradação de pastas aquecidas, devido aos radicais carboxil e carbonila introduzidos nas moléculas de amilose;
- Baixas temperaturas de pasta, taxas de gelificação mais rápidas e picos mais baixos de viscosidade;
- Maior claridade das pastas, soluções e filmes;
- Caráter aniônico devido aos radicais carboxílicos.

A produção desses amidos oxidados baseia-se numa reação com aquecimento de suspensão aquosa de amido em uma solução oxidante. Essa oxidação origina uma pasta branca, fluida e adesiva que não forma gel rígido após o resfriamento, conservando, para tanto, sua fluidez e natureza adesiva. (DEMIATE, 2009).

A modificação por reação química engloba vários métodos, como por exemplo, acidificação, oxidação e o amido fosfatado (SANTOS, 2012). De acordo com Lawal et al., (2005) o processo de modificação que oxida o amido exige o emprego de vários agentes oxidantes como: hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, ar, oxigênio, ozônio, permanganato e dióxido de nitrogênio. Modificações ácidas têm sido aplicadas para proporcionar melhorias nas propriedades físico-químicas do amido, particularmente nas indústrias de alimentos. A modificação por oxidação é gerada pela reação do amido com quantidade específica de reagente em pH e temperatura controladas (KUAKPETOON; WANG, 2001).

O peróxido de hidrogênio, conhecido comercialmente como água oxigenada (sendo esta um pouco menos instável), é um composto inorgânico molecular de fórmula química H_2O_2 . Trata-se de um líquido incolor à temperatura ambiente, poderoso oxidante, solúvel em água, viscoso, de sabor amargo e odor irritante e pode ser produzida a partir da reação de qualquer peróxido com água ou ácidos diluídos. As ligações entre as moléculas de



peróxido de hidrogênio são fracas e, por este motivo, a substância é bastante instável e quando perturbada, decompõe-se rapidamente em água (H₂O) e oxigênio (O₂). (Estudo Prático, 2018).

Para Cereda e Vilpoux (2003) a oxidação pode gerar diferentes produtos dependendo dos agentes modificadores utilizados e os amidos podem ser oxidados por diversos agentes como o hipoclorito de sódio e de cálcio, o persulfato de amônio, o permanganato de potássio, o peróxido de hidrogênio, o ácido peracético, o cloridrato de sódio e os perboratos e ácidos hipoclorídicos.

Segundo Mattos(2003) o peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existe, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio; através de catálise, H₂O₂ pode ser convertido em radical hidroxila (·OH) com reatividade inferior apenas ao flúor. Apesar do poder de reação o peróxido de hidrogênio é um metabólito natural e quando se utilizado como oxidante, água é obtida como subproduto (Steffen, 2007), evitando a formação de impurezas que possam prejudicar o meio ambiente e/ou prejudicar a saúde humana.

Dias (2007) mostra que o amido de mandioca fermentado oxidado com exposição solar ou com peróxido de hidrogênio pode desenvolver a propriedade de expansão e analisa em seu trabalho os resultados que provaram valores máximos de volume específico em biscoitos feitos com estes amidos. Tendo como principais influenciadores a concentração do reagente, o pH e a temperatura de reação.

Anidrido acético é um dos principais agentes usados para amidos reticulados de grau alimentícios (WATTANCHANT et al., 2003). O reagente comumente utilizado para obter o acetato de amido é o anidrido acético. A figura 1 apresenta a reação para produção de amidos acetilados por meio de anidrido acético. Normalmente a reação é feita após uma oxidação, a fim de diminuir a viscosidade da pasta (Meira, 2012).

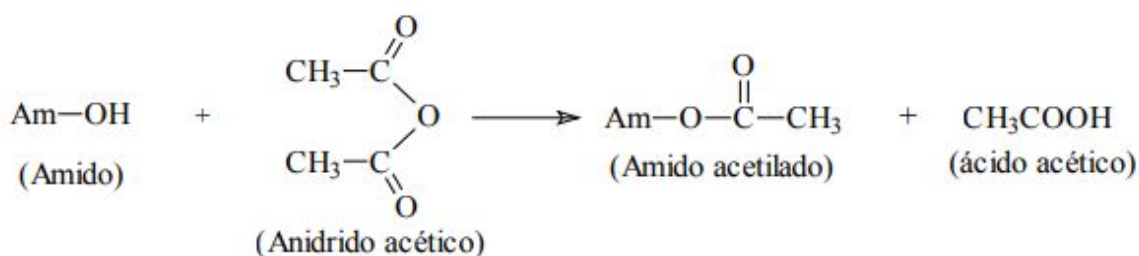


Figura 1: Reação do amido com anidrido acético, em presença de catalisador(CEREDA, 2004)

O estudo de Meira (2012) mostra que o sistema mais usado para a acetilação de amido é o que utiliza uma mistura de anidrido acético – piridina, levando a altos graus de substituição com uma degradação mínima. Argumenta que o amido deve ser tratado buscando romper a estrutura do grão com esse tratamento se consegue um material poroso e finamente dividido.

De acordo com Bender (1977) o amido aniônico ou carboxi-metil amido (CMA) é altamente solúvel em água, e é atualmente obtido como sal sódico, fabricado pela reação do ácido mono-cloro-acético, onde eles convertem o amido em polieletrólitos, os quais



XII EEPA

ENCONTRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO AGROINDUSTRIAL
EPA - DE CAMPO MOURÃO PARA O MUNDO

Campo Mourão, Paraná, Brasil, 20 a 22 de novembro de 2018

ANAIS ISSN 2176-3097



apresentam aumento de solubilidade e viscosidade na ausência de eletrólitos tais como sais e ácidos.

A produção desses amidos oxidados baseia-se numa reação com aquecimento de suspensão aquosa de amido em uma solução oxidante. Essa oxidação origina uma pasta branca, fluida e adesiva, que não forma gel rígido após o resfriamento, conservando, para tanto, sua fluidez e natureza adesiva. Diante disso, apesar da possibilidade de utilização na indústria de alimentos, esses amidos são utilizados preferencialmente na indústria de papel, pois produzem suspensões que podem ser usadas como dispersantes, capazes de formar filmes uniformes, os quais selam os poros e proporcionam melhor impressão (CEREDA; VILPOUX, 2003).

Tais propriedades são resultados da reação de oxidação, na qual alguns grupos hidroxila das moléculas de amido são primeiramente oxidados a grupos carbonila e, posteriormente, a grupos carboxila. O número de grupos carbonila e carboxila indicam o grau de oxidação do amido, sendo que esses grupos são originados nas hidroxilas dos carbonos nas posições dois, três e seis. A reação de oxidação do amido é acompanhada de quebra de ligações glicosídicas, com parcial despolimerização do amido (WURZBURG, 1986).

Trabalhos como o de Meira (2012) feitos com filmes de acetato de amido mostraram que a acetilação forneceu maiores propriedades mecânicas de tração e alongamento na ruptura, e menor permeabilidade ao vapor d'água e solubilidade em água quando comparados aos filmes de amido nativo.

No trabalho de Silva (2015) foi observado que o amido modificado por acetilação foi capaz de produzir uma pasta em meio aquoso, mais clara e capaz de formar filmes mais flexíveis e translúcidos. Os filmes formados com amido acetilado se apresentaram mais firmes e resistentes a tração e perfuração, porém o resultado para a alongação foi reduzido.

Nesse sentido nos propomos a desenvolver este trabalho com o objetivo de obter maior expansão nos biscoitos de polvilho, usando amido modificado com propriedade de expansão juntamente com um amido pré-gelelatinizado (pré-gel) comercial, almejando um produto com teor padrão de expansão, superando assim o polvilho na forma nativa que apresenta algumas limitações no processamento de alimentos e às vezes se comportando de forma inadequada para determinados fins. Este produto final tem como intuito disponibilizar a sociedade um amido com característica de expansão adequada e de maior qualidade.

A modificação do amido, que foi realizada neste trabalho, se deu via reação química usando peróxido de hidrogênio, como agente oxidante atribuindo valores mais baixos de viscosidade e clareamento das pastas, e anidrido acético como agente de expansão e regulador de pH, aumentando a acidez. As amostras produzidas foram analisadas via métodos físico-químicos com as finalidades de observar o clareamento da pasta, a diminuição da viscosidade do amido, o aumento da acidez e da capacidade de expansão.



2 Metodologia

Para modificação do amido via oxidação, e produção das amostras foram necessárias dosagens de peróxido de hidrogênio H_2O_2 e anidrido acético, amido granular de mandioca (adquirido no comércio local), gordura vegetal, hidróxido de sódio, pré-gel comercial e água destilada. Os valores de pH foram anotados antes e após acrescentar o anidrido acético. Para uma maior eficiência, a acetilação é em caráter lento, com temperatura de 38 a 40 °C e pH entre 9,0 e 10,0. Após a acetilação os produtos são neutralizados até pH 4,0.

O amido oxidado foi preparado inicialmente usando amido granular natural de mandioca suspenso em água, reagindo com peróxido de hidrogênio e anidrido acético, essa mistura é agitada e levada em banho-maria, com temperatura entre 38 a 40 °C durante 72 horas. Esse processo fez com que a água evaporasse e a mistura se apresentou em forma de pasta. Nessa pasta foi acrescentado 1 litro de água e aguardada a decantação, em temperatura ambiente, que ocorreu em aproximadamente 3 horas, esse processo foi repetido três vezes até que a pasta ficasse bem clara. Após este processo a pasta foi levada para secar em estufa de UV a 50°C durante 8 horas, resultando no amido oxidado.

Para a análise de expansão foi utilizada a formulação desenvolvida por Cereda (1983b), que consiste na confecção de biscoitos a uma proporção de: 100% de amido, 25% de gordura hidrogenada, 4% de hidróxido de sódio e cerca de 80% de água a 100 °C, (a quantidade de água podendo variar de acordo com o teor de umidade do polvilho). Estes valores foram calculados com base na quantidade de polvilho utilizado. No primeiro lote de amostras foi acrescentada uma medida de um amido pré-gel comercial e no segundo lote está medida foi aumentada. A formulação resultou uma massa consistente que foi modelada em biscoitos de formato circular e levada ao forno a temperatura variando entre 200 e 220 °C, num intervalo de tempo de 15 a 20 minutos. Destas obtivemos amostras das quais foi analisada a capacidade de expansão. Desta mesma forma foram feitas as amostras usando o amido natural no lugar o oxidado e sem pré-gel, essas serão usadas como referência para comparação final.

Todo processo foi desenvolvido no Laboratório de Química Aplicada (LQA) da Universidade Estadual do Paraná – Campus de Campo Mourão (UNESPAR/FECILCAM).

3 Resultados e Discussões

Durante as realizações das atividades foi observado que a modificação do amido alterou a temperatura de formação da pasta. Esse resultado também foi reportado por Cereda e Vilpoux (2003), onde ele analisa as temperaturas de diversas formas de modificação e mostra baixas temperaturas de pasta. Isto também diminui a viscosidade e aumenta a claridade da pasta indicando baixa tendência a retrogradação do amido.

Juntamente com as amostras dos biscoitos feitos com o amido modificado oxidado adicionando uma (AOP1) e duas (AOP2) dosagens de pré-gel, também foram feitas com amido natural (AN), para realizar o método comparativo entre as duas amostras, como



apresentado na figura 1.

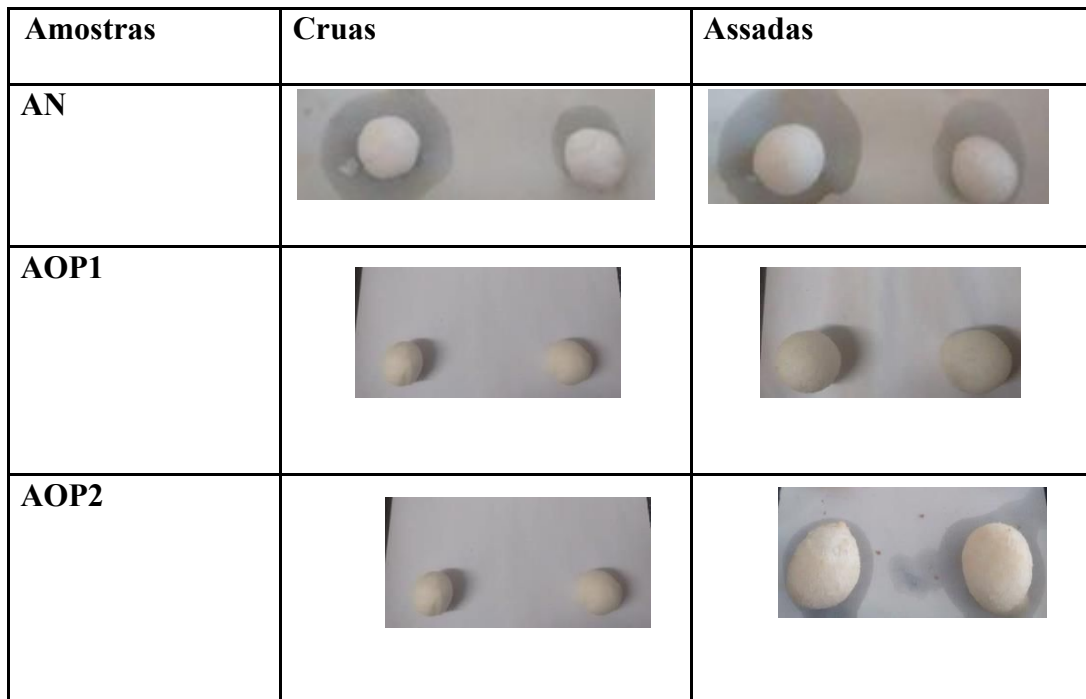


Figura 1: AN: amido natural; AOP1: amido oxidado com uma porção de pré-gel; AOP2: amido oxidado com duas porções de pré-gel.

Os biscoitos produzidos podem ser visualizados crus e assados para comparação da quantidade de expansão final, as amostras feitas com o amido natural (AN) servirão de base. Observamos pela figura 1 que a expansão sofrida pela amostra AN, após assada, é pequena em relação às demais amostras, AOP1(amido oxidado pré-gel) e AOP2 (amido oxidado pré-gel). Observamos visualmente a diferença de tamanho ocorrida nas amostras com amido oxidado quando adicionado a primeira e segunda quantidade de amido pré-gel, fica evidente que a expansão ocorre em maior proporção na AOP2.

O quadro I traz os valores dos volumes, cujas medidas de diâmetro foram realizadas com o uso de um paquímetro, das amostras de biscoitos, cru e assado, mostrando a expansão sofrida durante o processo.

Amostras	Volume (cm ³)	
	Cruas	Assadas
AN	8,18	22,41
AOP1	8,18	36,08
AOP2	8,18	57,90

Quadro 1: valores de volume das amostras: AN: amido natural; AOP1: amido oxidado com uma porção de pré-gel; AOP2: amido oxidado com duas porções de pré-gel.



No primeiro teste a amostra de AOP1(contendo uma porção de pré-gel) não sofreu expansão de forma satisfatória, mesmo sendo próximo do limite recomendando pela literatura ficou abaixo do desejado neste trabalho. Sendo assim, aumentamos a quantidade de pré-gel (AOP2) e os testes mostraram que as amostras se expandiram mais de duas vezes e meia em relação a amostra de AN, dessa forma os testes mostraram que nessa proporção de pré-gel a expansão é a desejada.

Com os resultados alcançados podemos dizer que a modificação do amido natural ocorreu de forma satisfatória, constatamos que a capacidade de expansão dos biscoitos depende da gelatinização do amido, sendo que as amostras se expandiram conforme o acréscimo do pré-gel, isso mostra que os agentes empregados para expansão são eficientes e adequados a serem usados neste tipo de produto.

4 Considerações Finais

O estudo visou descrever a modificação do amido natural visando fornecer propriedade de expansão e com adição de pré-gel produzir um biscoito de polvilho com maior propriedade de expansão em relação aos amidos comerciais.

O objetivo deste trabalho foi alcançado, pois adquiriu-se um amido com propriedade de expansão adequada, livre de contaminação e impurezas, podendo garantir uma qualidade padrão do produto.

A modificação do amido por oxidação é viável na indústria alimentícia, pois garante uma pasta com baixa viscosidade, alta estabilidade e claridade, permitindo uma característica visualmente agradável ao alimento.

Referências

BENDER, A. E.; *Nutrición y Alimentos Dietéticos*. Acribia Editorial. Zaragoza, 1977.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. *Polvilho azedo, critérios de qualidade para uso em produtos alimentares*. In: CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. *Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Sul Americanas*. São Paulo: Fundação Cargill, v. 3, Cap. 13, p. 333-354, 2003.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F.; DEMIATE, I. M.; *Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Latino-Americanas*, v. 3; 1ª edição, São Paulo; Editora Fundação Cargill, 2004.

DEMIATE, I, M. *Aplicação do amido de mandioca nas indústrias*. Disponível em: <<http://www.cerat.unesp.br/Home/compendio/palestras/palestra9.pdf> > Acesso em 05 de agosto de 2018. DIAS, A.R.G. *Ciênc. Oxidation of fermented cassava and corn starches: development of the expansion property*. *Tecnol. Aliment.* vol.27 no.4 Campinas Oct./Dec., 2007.

DIAS, A.R.G. *Efeito de oxidantes, de ácidos orgânicos e da fração solúvel em água na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado*. 2001. 119p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2001.



XII EEPA

ENCONTRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO AGROINDUSTRIAL
EPA - DE CAMPO MOURÃO PARA O MUNDO

Campo Mourão, Paraná, Brasil, 20 a 22 de novembro de 2018

ANAIS ISSN 2176-3097



ESTUDO

<https://www.estudopratico.com.br/peroxido-de-hidrogenio-caracteristicas-aplicacoes-e-agua-oxigenada/>. Acesso em 15 de Setembro de 2018.

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

LAWAL, O.S; ADEBOWALE, K.O.; OGUNSANWO, B.M.; BARBA, L.L.; ILO, N.S. *Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: functional characteristics, wide-angle X-ray diffractometry and thermal properties*. *International Journal of Biological Macromolecules*, n. 35, p. 71-79, 2005.

LEAL, R.C.; MOITA, J.M.N.. *Amido: Entre a Ciência e a Cultura. Química e Sociedade*. Vol. 35, Nº 2, p. 75-78, MAIO, 2013.

MATTOS, I.L.; SHIRAIISHI, K. A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R.. *Quím. Nova, Hydrogen peroxide: importance and determination*. vol.26 no.3 São Paulo May/June, 2003.

MEIRA, V.C.R.S.. *Preparação e Caracterização de Filmes de Amido Modificado por Reticulação, Acetilação e com Adição de Lipídio e Celulose Bacteriana*. Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos. Florianópolis/SC, 2012.

RIBEIRO, A. P. L. *Estudo dos amidos de mandioca nativo, modificados e modificados combinados por via química para utilização na indústria alimentícia*. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologia de Alimentos). 2011. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

SANTOS, T, P, R. *Produção de amido modificado de mandioca com propriedade de expansão*. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/90514/santos_tpr_me_botfca.pdf?sequence=1&isAllowed=y> Acesso em 05 de agosto de 2018.

SEAB – Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento DERAL - *Departamento de Economia Rural* -
http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/2017/Mandioca_2016_17.pdf.
Responsável: Economista: Methodio Groxko, 2006. SILVA, J.F.. *Modificação de Amido de Milho para Formação de Filmes Plásticos. Trabalho de Conclusão de Curso*. UTFPR/Campo Mourão. COOR. de Tecnologia e Eng. de Alimentos, 2015.

STEFFEN, R. A.. Dissertação mestrado: *Oxidação Baeyer-Villiger de Ciclohexanona com Peróxido de Hidrogênio Catalisada por Alumina*. Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, CP 473, 17033-360 Bauru-SP. Universidade Estadual de Campinas Instituto de Química Departamento de Química Inorgânica, 2007.

WURZBURG, O. B. *Converted starches*. In: Wurzburg, O. B. *Modified starches: Properties and uses*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1986.

PRÁTICO.