



Extração, modificação e caracterização do amido obtido a partir do resíduo agroindustrial do processamento da manga

Clara Anhel Ferraz

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Prof^a Dr^a Maria Helena Miguez da Rocha Leão

Prof^a Dr^a Verônica Maria de Araújo Calado

Dr^a Gizele Cardoso Fontes Sant'Ana

Setembro de 2013

Extração, modificação e caracterização do amido obtido a partir do resíduo agroindustrial do processamento da manga

Clara Anhel Ferraz

Projeto de Final de Curso submetido ao corpo docente da Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Graduação de Engenharia Química.

Aprovado por:

Kelly Alencar

Priscilla Amaral

Marcelo Prado

Orientado por:

Profª Drª Maria Helena Miguez da Rocha Leão

Profª Drª Verônica Maria de Araújo Calado

Drª Gizele Cardoso Fontes Sant'Ana

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Setembro de 2013

Ferraz, Clara Anhel.

Extração, modificação e caracterização do amido a partir do resíduo agroindustrial do processamento da manga / Clara Anhel Ferraz. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

viii, 60p.; il.

(Projeto Final) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013.

Orientadores: Maria Helena Miguez da Rocha Leão, Verônica Maria de Araújo Calado e Gizele Cardoso Fontes Sant'Ana.

1. Amido. 2. Biopolímero. 3. Valorização de resíduos. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Maria Helena Miguez da Rocha Leão, Verônica Maria de Araújo Calado e Gizele Cardoso Fontes Sant'Ana. I. Título

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Graduação em Engenharia Química

EXTRAÇÃO, MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO OBTIDO A PARTIR DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL DO PROCESSAMENTO DA MANGA

Clara Anhel Ferraz

Setembro, 2013

Orientadores: Prof^ª Maria Helena Miguez da Rocha Leão, D.Sc.

Prof^ª Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

Dr^ª Gizele Cardoso Fontes Sant'Ana

A disposição de resíduos provenientes da agroindústria e a perda de substâncias de interesse pelo descarte do mesmo constituem um problema no Brasil. A manga Ubá é a principal variedade de manga usada pela indústria no Brasil e o resíduo gerado, composto pela casca e pela semente, não é aproveitado. A amêndoa da semente da manga é composta em grande parte por amido, que é um biopolímero com capacidade de substituir diversos polímeros de origem fóssil. Neste trabalho, o amido foi extraído da amêndoa e modificado quimicamente por meio da reação de esterificação com o anidro octenil-succínico (OSA, em inglês). O amido nativo e o amido modificado foram em seguida caracterizados usando as técnicas de distribuição de tamanho de partícula, microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. O estudo realizado apontou que a reação com o OSA apresentou um alto grau de substituição e que a morfologia, cristalinidade e propriedades térmicas dos grânulos de amido são pouco influenciadas pela reação de esterificação. O amido OSA tem grandes possibilidades de aplicação e um processo otimizado apresenta grande potencial de ser implementado na indústria.

ÍNDICE

Introdução.....	1
Capítulo 1: Revisão Bibliográfica	3
1.1. Resíduo Agroindustrial	3
1.2. Resíduo de Manga	5
1.3. Biopolímeros.....	9
1.4. Amido como biopolímero	12
1.5. Amido modificado com Anidro Octenil-Succínico	14
Capítulo 2: Metodologia Experimental	16
2.1. Materiais e métodos	16
2.2. Extração do amido da farinha da amêndoa da semente da manga.....	18
2.3. Modificação Química do Amido Extraído.....	20
2.4. Determinação do grau de substituição (GS)	20
2.5. Caracterizações	22
2.5.1 Composição centesimal da farinha da amêndoa da manga	22
2.5.2 Quantificação do amido na farinha da amêndoa da manga e das amostras de amido extraído	22
2.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	22
2.5.4 Distribuição de tamanho de partícula	23
2.5.5 Difractometria de raios X (DRX).....	23
2.5.6 Análise termogravimétrica (TGA).....	23
2.5.7 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	24
2.5.8 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	24
Capítulo 3: Resultados e Discussão.....	26
3.1 Composição centesimal da farinha da amêndoa da manga bruta	26
3.2 Obtenção do amido da farinha da amêndoa da manga	27

3.2.1	Desengrase	27
3.2.2	Extração	27
3.3.	Modificação química do amido	33
3.4.	Caracterizações	34
3.4.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	34
3.4.2	Distribuição de tamanho de partícula	36
3.4.3	Difratometria de raios X (DRX).....	38
3.4.4	Análise termogravimétrica (TGA).....	40
3.4.5	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	43
3.4.6	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	45
	Conclusões.....	47
	Sugestões	48
	Referências	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Potencial de valorização de resíduos	3
Figura 2 - Classificação de plásticos conforme a fonte e a biodegradabilidade.....	10
Figura 3 - Principais aplicações de biopolímeros e polímeros verdes no Brasil em 2009	11
Figura 4 - Estimativa do mercado de biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes para o ano de 2015 no Brasil.....	11
Figura 5 - Estrutura e composição química das cadeias de amido.....	12
Figura 6 - Obtenção do amido OSA em meio alcalino	15
Figura 7 - Fluxograma da metodologia de extração	19
Figura 8 - Fotografia das farinhas não desengraxadas (esquerda) e desengraxadas (direita) dispersa em solução aquosa de NaHSO ₃	28
Figura 9 - Box-plot para o rendimento em função das condições de extração.....	30
Figura 10 - Box-plot para o teor de amido em função das condições de extração.....	32
Figura 13 - Micrografia eletrônica do amido extraído, para os seguintes aumentos: a)100x, b)300x, c)1.000x e d)2.000x.	35
Figura 14 - Micrografia eletrônica do amido OSA, para os seguintes aumentos: a)100x, b)300x, c)1.000x e d)2.000x.....	36
Figura 11 - Distribuição de tamanho de partícula do amido extraído	37
Figura 12 - Distribuição de tamanho de partícula do amido OSA	38
Figura 15 - Difratoograma de raios X do amido extraído	39
Figura 16 - Difratoograma de raios X do amido OSA	40
Figura 17 - Análise termogravimétrica do amido nativo.....	41
Figura 18 - Análise termogravimétrica do amido OSA.....	42
Figura 19 - Comparação da curva de TGA do amido extraído da amêndoa da manga (vermelho) com amido de milho (azul claro) e mandioca (azul escuro).....	42
Figura 20 - DSC do amido extraído	43
Figura 21 - DSC do amido modificado	44
Figura 22 - Espectro de infravermelho	46

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Variedades e utilização.....	5
Tabela 2 - Composição química do farelo da amêndoa da semente da manga Ubá.....	7
Tabela 3 - Composição química do farelo da semente e casca da manga Ubá	7
Tabela 4 - Características físico-químicas do óleo da amêndoa da semente da manga Ubá	8
Tabela 5 - Composição centesimal da farinha da amêndoa bruta.	26
Tabela 6 - Massa perdida no desengraxa.....	27
Tabela 7 - Resultado das extrações do amido	29
Tabela 8 - Teste estatístico pra o rendimento da extração.....	29
Tabela 9 - Teor de amido nas diferentes amostras após a extração.....	31
Tabela 10 - Teste estatístico do teor de amido	31
Tabela 11 - Teor de amido extraído da amêndoa da manga.....	32
Tabela 12 - Rendimento da reação de succinilação.....	33
Tabela 13 - Grau de substituição	33
Tabela 14 - Parâmetros da distribuição de tamanho do amido extraído.....	37
Tabela 15 - Parâmetros da distribuição de tamanho do amido OSA.....	38

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 2 - Potencial de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros.....**Error! Bookmark not defined.**

INTRODUÇÃO

Cerca de 70% da produção mundial de frutas frescas corresponde à produção de frutas tropicais. Entre elas, a manga é a variedade de fruta tropical mais produzida, seguida pelo abacaxi, mamão e abacate. A produção mundial de manga em 2011 foi de 38.899.593 toneladas e o Brasil ocupa o 7º lugar no ranking dos produtores, tendo produzido 1.249.520 toneladas nesse mesmo ano. A área plantada no país é de aproximadamente 76 mil hectares (FAOSTAT 2011).

A *Mangifera indica* L. var. Ubá é a principal variedade de manga utilizada para a produção de suco no Brasil e tem sido processada largamente na Zona da Mata mineira (Ribeiro, 2006). No processamento industrial da manga, a única parte do fruto que é aproveitada é a polpa, sendo a amêndoa e a casca descartados. Esse resíduo corresponde a 40%-60% do peso total do fruto, sendo constituído de 12 a 15% de cascas e 15 a 20% de sementes (Vieira et al., 2009).

O resíduo das indústrias agroindustriais é constituído muitas vezes de nutrientes que não são reaproveitados e que geram problemas no momento do descarte (Ribeiro, 2006). Diversos estudos sobre resíduos agroindustriais brasileiros têm sido realizados, com o intuito de que sejam adequadamente aproveitados (Hoffmann-Ribani et al., 2009). A amêndoa da semente da manga é constituída em sua maioria por amido, que possui diversas aplicações no mundo atual, como por exemplo, na indústria de papel, têxtil, cosmética e farmacêutica (NNFCC, 2011). Esse polissacarídeo é sintetizado por vegetais e é uma das principais fontes de energia para todos os seres vivos. Além disso, ele possui diversos outros destinos, sendo um deles como polímero biodegradável e de origem natural, substituindo materiais não biodegradáveis ou de origem fóssil (Pradella, 2006). Apesar de sua produção para esse destino ser ainda pequena, esse setor está crescendo rapidamente, devido ao baixo custo e à variedade de aplicações possíveis.

O amido é modificado para aumentar sua aplicação e reduzir seus defeitos, como sua fragilidade e hidroflicidade (Shen et al., 2009). A esterificação com o octenil-succínico anidro (OSA) é uma modificação química bastante usada, em que grupamentos hidrofóbicos são inseridos no amido pela reação de esterificação. O produto obtido é o amido OSA, que possui propriedades anfifílicas e é muito usado industrialmente em processos de encapsulamento e emulsificação (Sweedmana et al., 2013).

No presente trabalho, o amido da amêndoa da semente da manga foi extraído e foi submetido à reação de esterificação para a obtenção do amido OSA. O amido modificado e o não modificado foram então caracterizados e comparados utilizando diversos equipamentos. As técnicas de distribuição de tamanho de partícula, microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X foram usadas para caracterizar a morfologia e a cristalinidade dos grânulos de amido. A análise termogravimétrica e a calorimetria diferencial de varredura foram usadas para explorar suas propriedades térmicas. Por fim, os grupamentos químicos do amido foram estudados por meio da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. RESÍDUO AGROINDUSTRIAL

A preocupação ambiental com o futuro é a principal fonte de interesse em recursos renováveis. Nesse cenário, os resíduos agroindustriais se tornaram importantes para a produção de novos materiais, produtos químicos e energia (Rosa et al., 2011). Além de reduzir impacto da rota de produção, o processamento da biomassa permite a obtenção de novos produtos com valor agregado e a geração de empregos no setor.

Os resíduos provenientes do agronegócio aumentaram consideravelmente com o crescimento desse setor no Brasil. A maior parte provém do desperdício no uso de insumos, das perdas e dos materiais gerados ao longo do processamento que não possuem valor econômico evidente (Rosa et al., 2011). Além de aumentar a poluição do solo e de corpos hídricos quando dispostos de maneira inadequada, eles representam perda de biomassa e de nutrientes (Huber et al., 2012).

Diversas propostas de reciclagem de subprodutos podem ser encontradas na literatura. A mais comum é a construção de biorrefinarias capazes de converter a biomassa em combustíveis como eletricidade ou calor (Rosa et al., 2011). A Figura 1 mostra o potencial de valorização de resíduos agroindustriais de origem vegetal e animal.

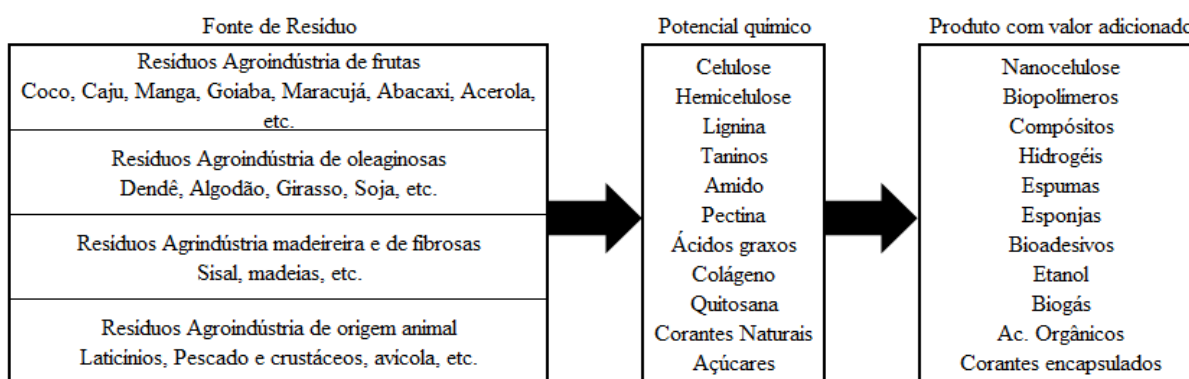


Figura 1 - Potencial de valorização de resíduos
Fonte: Grupo de Valorização de Resíduos - Empraba Tropical

A indústria alimentícia produz resíduos que poderiam ser aproveitados de forma mais benéfica ao homem e ao meio ambiente. Durante o processamento de frutas para

sucos e alimentos, suas sementes e cascas são, na maior parte das vezes, rejeitadas. O descarte desses resíduos pode representar um grande problema com o aumento da produção. O custo da disposição correta desse material é alto e muitas vezes esse material é aproveitado para ração animal ou como fertilizante (Kobril & Jorge, 2005). No entanto, a demanda por ração animal pode variar e o uso como fertilizante vai depender da produção agrícola. Então, uma utilização mais eficiente, econômica e segura é importante.

1.2. RESÍDUO DE MANGA

A manga, *Mangifera indica* L., é uma fruta tropical proveniente do Sul da Ásia, da família da Anarcadiaceae. Ela é amplamente consumida no mundo todo, principalmente *in natura*, como sobremesa, sendo outra parte processada em diversos produtos, como néctar, pó para sucos, compotas e geleias (Fontes, 2002). A produção mundial dessa fruta em 2011 foi de 38.899.593 toneladas, e o Brasil ocupa o 7º lugar no ranking dos produtores, tendo produzido 1.249.520 toneladas nesse mesmo ano. A área plantada no país é de aproximadamente 76 mil hectares (FAOSTAT, 2011).

Em 2010, a manga foi a terceira mais importante fruta brasileira em volume de exportação, sendo essa receita de, aproximadamente, 120 milhões de dólares. O Submédio do Vale do São Francisco produz cerca de 80% das mangas brasileiras que são exportadas, sendo a União Europeia o principal destino dessa manga. O preço pago por manga na União Europeia é de cerca de US\$ 0,30 (Lima, 2013).

Diversas variedades de manga são cultivadas no Brasil e no mundo, sendo novas variedades obtidas pela introdução de variedades de outra região ou por melhoramento genético. A variedade Tommy Atkins corresponde a 80% do plantio da manga no Brasil, pois é mais tolerante a pragas e doenças, além de ter maior duração após a colheita (Borges et al., 2005). No entanto, a predominância de uma única espécie é considerada um risco, já que torna a cultura vulnerável à ocorrência de pragas e à preferência do consumidor. A distribuição de algumas variedades quanto à utilização pode ser vista no Tabela 1.

Tabela 1 - Variedades e utilização

Variedades para indústria	Variedades para consumo in natura	Variedades para indústria e consumo in natura
Itamaracá	Augusta	Carlota
Pêssego	Bourbon	Espada
São Quirino	Espada Manteiga	Maçã
Votupa	Espada Vermelha	Ubá

Adaptado de: Borges et al., 2005.

A variedade ubá é originária da cidade Ubá, MG. É a principal variedade para produção de suco no Brasil e tem sido processada largamente na Zona da Mata mineira (Ribeiro, 2006). Essa variedade de manga não é muito consumida *in natura* devido ao aspecto escurecido da casca quando madura, mas, por ser considerada uma das mais doces e saborosas, é muito utilizada na agroindústria (Fontes, 2002).

Quando processada, a manga segue as seguintes etapas: lavagem, seleção, descascamento, desintegração do fruto (com equipamento do tipo moinho de facas), despulpamento (com equipamento que extrai a polpa e ao mesmo tempo separa sementes, fibras e substâncias grosseiras), acabamento (em peneiras, para deixar a polpa mais fina e homogênea), ajuste da polpa (em um tanque para padronizar as características da polpa), desaeração e pasteurização para eliminar microrganismos presentes. A polpa está então pronta para ser armazenada em câmaras, com temperaturas de -18°C a -21°C (Borges et al., 2005).

O resíduo do processamento da manga Ubá, constituído da casca e da amêndoa, corresponde entre 30 a 40% do volume total da fruta (Vieira et al., 2009). Esse subproduto não é aproveitado, causando acúmulo de lixo e problemas higiênico-sanitário para a agroindústria (Ribeiro, 2006). O resíduo de outras variedades de mangas já foram identificados como fonte promissora de antioxidantes (Huber et al., 2012), antibactericida e de gordura equivalente à manteiga de cacau (Schieber *et al.*, 2001).

Segundo Garg e Tandon (1997), a amêndoa da semente de outra variedade de manga possui em média, 58% de amido, 2,9% de açúcares redutores, 5,7% de proteínas, 0,8% de pectina, 9,3% de gordura e 1,1% de taninos; no entanto, não há menção da variedade da manga. Vieira et al. (2009) também avaliaram a composição da amêndoa da semente da manga, variedade Ubá, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química do farelo da amêndoa da semente da manga Ubá

Componentes	(%) *
Matéria seca	88,36
Proteína bruta	4,39
Fibra em detergente neutro	29,65
Fibra em detergente ácido	2,20
Fibra bruta	1,90
Lignina	0,72
Extrato etéreo	12,18
Matéria mineral	1,81
Cálcio	0,10
Fósforo	0,05
Carboidratos totais	69,98

* Resultados expressos com base na matéria seca.

Fonte: Vieira *et al.*, 2009

A composição do farelo da semente e da casca da variedade Ubá é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química do farelo da semente e casca da manga Ubá

Componentes	(%) *
Matéria seca	92,23
Proteína bruta	3,87
Fibra em detergente neutro	37,25
Fibra em detergente ácido	21,84
Fibra bruta	14,60
Extrato etéreo	4,36
Matéria mineral	2,08
Cálcio	0,18
Fósforo	0,11
Carboidratos totais	81,92

* Resultados expressos com base na matéria seca.

Fonte: Vieira *et al.*, 2009

As características físico-químicas do óleo da amêndoa da semente da manga estão presentes na Tabela 4.

Tabela 4 - Características físico-químicas do óleo da amêndoa da semente da manga Ubá

Características	
Índice de Acidez (% ácido oleico)	2,15
Índice de Peróxido (meq/kg)	0,00
Índice de Saponificação	176,60
Densidade 25°C	0,92
Ácidos Graxos Livres (%)	2,14

Fonte: Vieira et al., 2009

1.3. BIOPOLÍMEROS

Polímeros são macromoléculas com alta massa molar, constituídas por unidades estruturais repetidas, os monômeros. Grande parte deles é produzida a partir da fração nafta do petróleo e do gás natural (Bastos, 2007), sendo suscetíveis ao aumento do preço e à perspectiva de esgotamento de sua matéria-prima. A maioria desses polímeros leva de dezenas a centenas de anos para se degradar e são responsáveis pela geração de enorme quantidade de lixo e resíduos que causam problemas ambientais (Brito et al., 2011).

Outros tipos de polímeros com melhor biodegradabilidade e proveniente de fontes renováveis também existem, e são considerados como alternativas com grande potencial de expansão devido à crescente viabilidade técnica e econômica (Brito et al., 2011). Podem ser encontradas na literatura diversas classificações para os termos biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes, porém, nesse trabalho, eles serão classificados segundo Brito et al. (2011).

Os polímeros verdes são aqueles que outrora eram processados a partir dos derivados do petróleo e que, com o avanço tecnológico, puderam ser processados a partir de uma matéria-prima renovável. Enquadram-se nessa classificação o polietileno (PE) verde e o policloreto de vinila (PVC) verde. Esses polímeros não são biodegradáveis, mas durante sua síntese causam menor impacto ambiental e têm as mesmas características dos polímeros obtidos por fontes fósseis. Seus principais benefícios são serem de origem renovável e a redução do impacto de carbono (European Bioplastics, 2012).

Os biopolímeros, como a celulose, o amido e o polilactato (PLA), são polímeros sintetizados por seres vivos (vegetais), e o polihidroxibutirato (PHB) produzido por bactérias. Eles apresentam grande potencial de substituição de alguns polímeros fósseis, principalmente no segmento de embalagens, como mostra o Quadro 2.

Quadro 1- Potencial de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros.

Polímero	PVC	PEAD	PEBD	PP	PS	PMMA	PA	PET	PC
Amido	-	+	+	+	+	-	-	-	-
PLA	-	+	-	+	+	-	+	+	-
PHB	-	+	-	++	+	-	-	-	-
PHB/HHx	+	++	++	++	+	-	-	+	-

++ substituição completa (verde escuro); + substituição parcial (verde claro); - não substitui.

PVC: cloreto de polivinila, PEAD: polietileno de alta densidade, PEBD: polietileno de baixa densidade, PP: polipropileno, PS: poliestireno, PMMA: polimetil metacrilato, PA: poliamida, PET: polietileno tereftalato, PC: policarbonato, PLA: polilactato, PHB: polihidroxibutirato, PHB/HHx: copolímero de polihidroxibutirato e hidroxihexanoato. Adaptado de: Pradella, 2006

A biodegradabilidade de um polímero não está intrinsecamente ligada à sua matéria-prima. A Figura 2 ilustra a classificação de alguns plásticos quanto à sua fonte e à sua biodegradabilidade: Durante o processo de biodegradação, micro-organismos convertem os materiais em substâncias como água e CO₂. Esse processo depende das condições ambientes e do material.

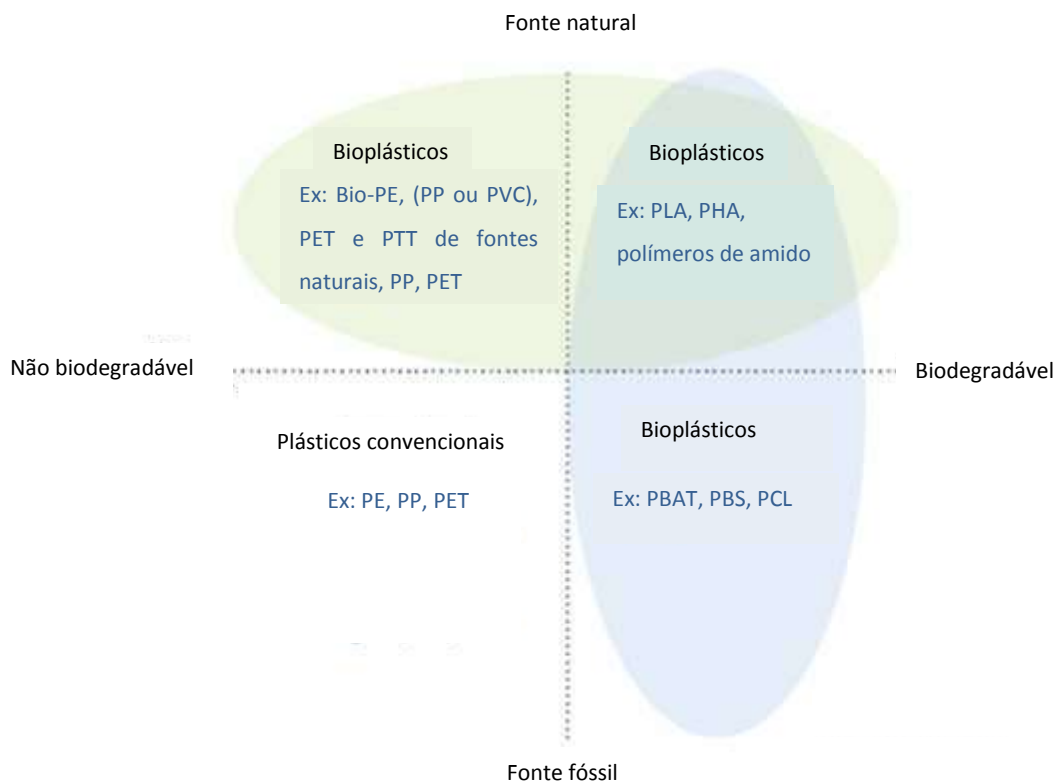


Figura 2 - Classificação de plásticos conforme a fonte e a biodegradabilidade
 Fonte: European Bioplastics, 2012

Segundo Lancellotti (2010), os principais biopolímeros presentes no Brasil são o PLA (importado pela Cargill e pela Cereplast), o PHB (produzido pela brasileira PHB Industrial) e aqueles com base em amido (produzidos pela também brasileira Biomater). A Figura 3 mostra os principais setores que utilizam os biopolímeros e polímeros verdes no Brasil.

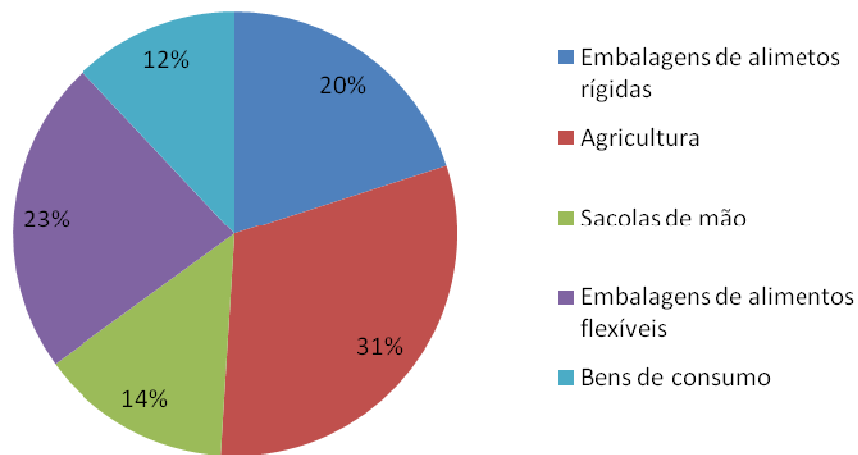


Figura 3 - Principais aplicações de biopolímeros e polímeros verdes no Brasil em 2009
Adaptado de: Lancellotti, 2010

Esse mercado gera de 4 a 5 milhões de receita e ainda está em expansão, já que o Brasil apresenta diversas vantagens, sendo o pioneiro na produção de polietileno a partir da cana-de-açúcar (Lancellotti, 2010). A Figura 4 mostra as estimativas do mercado de biopolímeros e polímeros verdes no Brasil para o ano de 2015.

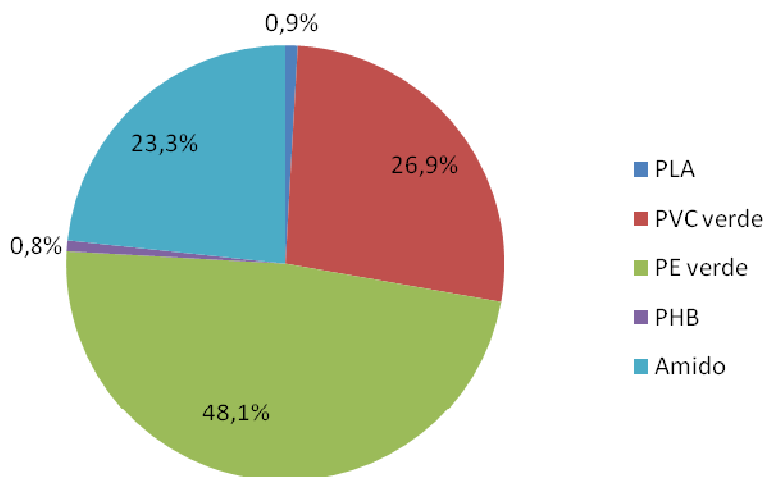


Figura 4 - Estimativa do mercado de biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes para o ano de 2015 no Brasil
Adaptado de: Lancellotti, 2010

1.4. AMIDO COMO BIOPOLÍMERO

O amido é composto pela mistura de dois polissacarídeos: a amilose, que é essencialmente linear, e a amilopectina, que é altamente ramificada (Figura 5). O monômero de ambos os polímeros é a glicose e essas unidades estão conectadas por ligações α -(1 \rightarrow 4) para constituir uma cadeia linear e por ligações α -(1 \rightarrow 6) para as ramificações. O nível de amilopectina e de amilose varia dependendo do tipo de amido e, em média, cada cadeia tem entre 500 e 2.000 unidades de glicose ligadas linearmente. As cadeias de amilopectina formam estruturas helicoidais que cristalizam; com isso o amido se encontra naturalmente na forma de grânulos (Daniel et al., 2007). Esses grânulos apresentam propriedades hidrofílicas e fortes ligações intermoleculares devido à presença de ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxila (Shen et al., 2009). A amilopectina constitui aproximadamente 75% da maioria dos amidos comuns.

As cadeias de amido juntas formam um grânulo de amido e esse possui partes cristalinas e amorfas alternadas. As ramificações da amilopectina se apresentam como dupla-hélice umas com as outras ou com as cadeias de amilose empacotada e esse empacotamento forma as camadas cristalinas (Daniel et al., 2007).

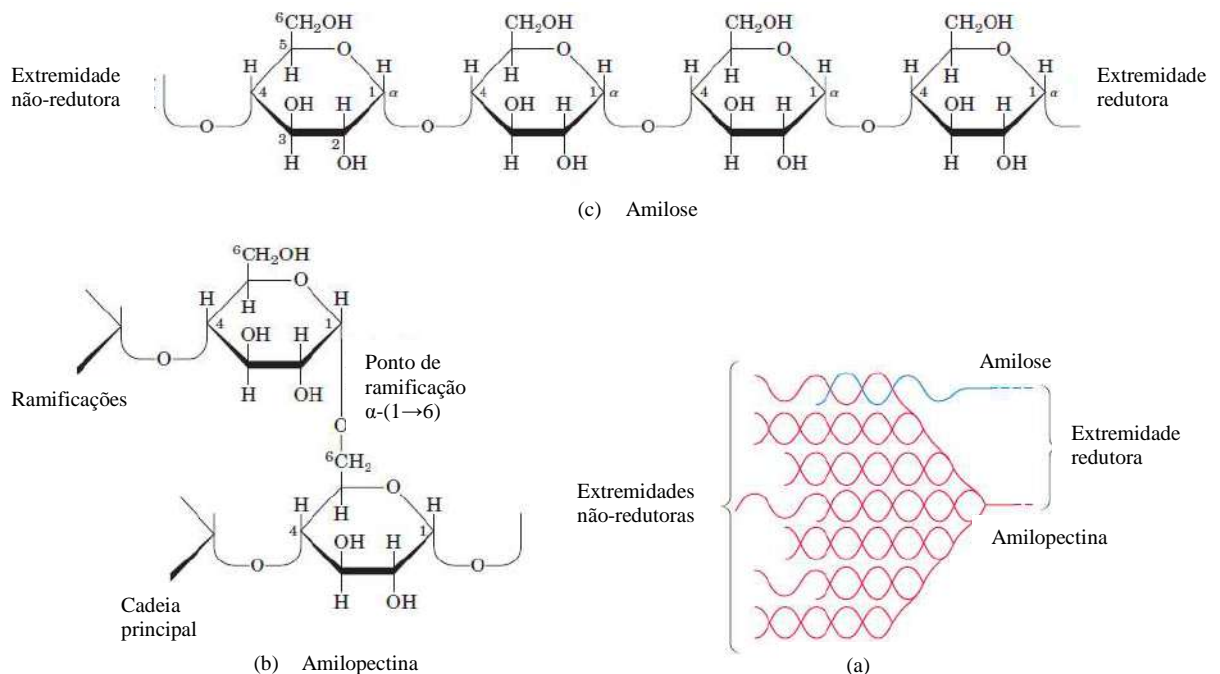


Figura 5 - Estrutura e composição química das cadeias de amido. a) amilose, b) amilopectina, c) agregado de amilose e amilopectina em um grânulo de amido formando uma dupla hélice. Fonte: Lehninger et al., 2006

Sendo matéria-prima para diversos produtos, a maior parte do amido é usada para o processamento de bebidas e alimentos. Uma parte significativa do amido produzido também é usada para a fabricação de papel e também para a produção de combustível etanol (Daniel et al., 2007). O uso para a produção de biopolímeros ainda é pequeno. No entanto, esse setor está evoluindo rapidamente, devido à grande capacidade desse polímero substituir os polímeros fósseis, ao relativo baixo custo de produção e à variedade de materiais com propriedades diferentes que podem ser produzidos com o uso de aditivos para polímeros (Shen et al., 2009).

As principais matérias-primas usadas para a fabricação de polímeros de amido são o milho, o trigo, batata, mandioca, tapioca e arroz (Shen et al., 2009). Algumas empresas já usam resíduos agroindustriais na sua produção, como a holandesa Rodenburg Biopolymers, que usa resíduo de batatas como matéria-prima para a produção do bioplástico FlourPlast[®].

O amido puro não é adequado para a maioria das aplicações em polímeros, devido principalmente à sua fragilidade e hidrofilicidade. Além disso, o ponto de fusão do amido é superior à temperatura de decomposição térmica, resultando em uma pobre processabilidade térmica (Shen et al., 2009).

Para superar as desvantagens, o amido é processado química ou mecanicamente, com o principal intuito de reduzir sua hidrofilicidade, que o faz se desintegrar em contato com água. Os amidos modificados quimicamente são produzidos com produtos químicos que substituem os grupos hidroxila por grupos como ésteres ou éter. Pequenas modificações químicas podem alterar sua hidrofilicidade e também alterar outras propriedades reológicas, físicas e químicas. Outra modificação possível para melhorar as propriedades do polímero de amido é a sua mistura com outros polímeros. Essas misturas geram patentes e já são feitas em larga escala por diversas empresas como Novamont, Biotec, CIOP e Cereplast (Shen et al., 2009).

Os plásticos de amido são hoje um dos biopolímeros mais importantes no mercado. Na Europa, a capacidade de produção desses plásticos aumentou de 30.000 toneladas métricas por ano em 2003 para, aproximadamente, 130.000 toneladas métricas em 2007, tendo um crescimento anual de quase 50% (Shen et al., 2009). A maioria dos plásticos de amido é usada no setor de embalagens, incluindo filmes solúveis para embalagens industriais e filmes para sacos. As aplicações emergentes são no setor automobilístico, em eletrônicos e eletrodomésticos e em outras aplicações duráveis (Shen et al., 2009).

1.5. AMIDO MODIFICADO COM ANIDRO OCTENIL-SUCCÍNICO

Quando modificado com o anidro octenil-succínico, o amido hidrofílico ganha elementos hidrofóbicos pela substituição dos grupos hidroxila por grupos octenil (Figura 6). O amido resultante tem caráter anfifílico e é comumente chamado de amido OSA. A presença de grupos hidrofóbicos no amido OSA reduz a sua capacidade de formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias do amido, resultando assim na formação de um filme mais flexível (Maia et al., 2000).

Mesmo com essa modificação, a biodegradabilidade do amido é preservada, o que o deixa apropriado para muitas aplicações na indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica, principalmente como estabilizante, emulsificante e em processos de encapsulamento. Outra vantagem de se usar o amido OSA é pelo fato dele ser praticamente incolor e insípido em solução e, diferentemente de proteínas, sua capacidade de estabilização independe do pH do meio, já que a estabilização estérica é a dominante (Sweedmana et al., 2013). O amido OSA também é usado para a produção de filmes e revestimento, além de ser visto como um químico biodegradável e de baixo impacto, que pode ser usado nas áreas de mineração e de petróleo (Crossman et al., 2004).

A rota mais comum de obtenção de amido OSA é pela esterificação do amido e com o ácido anidro octenil-succínico em condições alcalinas (Xie et al., 2010). O hidróxido de sódio é usado para aumentar a nucleofilicidade do grupo hidroxila e para inchar os grânulos de amido, facilitando a difusão do OSA pelas moléculas (Ruan et al., 2009). A Figura 6 representa esta rota. Na reação de substituição, o parâmetro mais usado para calcular sua eficiência e rendimento é o grau de substituição (GS), que corresponde ao número de substituições por unidade de glicose (Damodaran et al., 2010). Esse número é comumente calculado por uma titulação, e para algumas aplicações, só são aceitos amidos com baixo GS. O *Food and Drug Administration*, por exemplo, permite amidos com GS menor do que 0,02 em produtos alimentícios (Song et al., 2006).

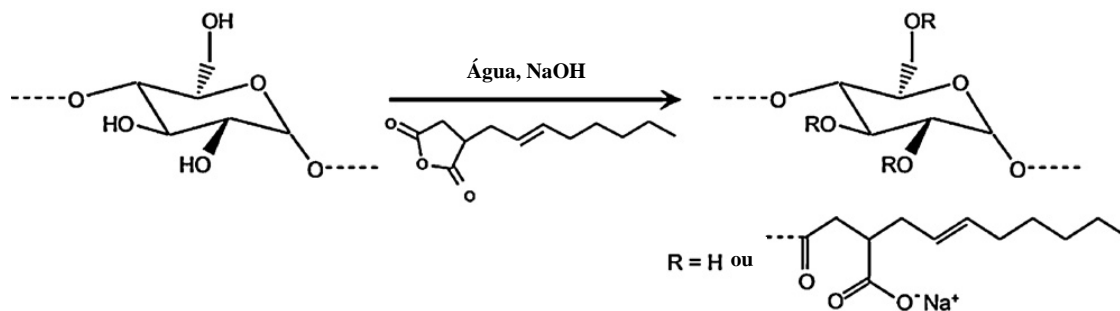


Figura 6 - Obtenção do amido OSA em meio alcalino
 Fonte: Sweedmana et al., 2013

Existem diversas patentes de amido OSA, como N-Creamer[®], Purity Gum[®], Capsul[®] e Clearam[®], sendo a maioria delas pertencentes à empresa Corn Products International e obtida com amido de milho. No entanto, sabe-se que diferentes origens do amido alteraram as propriedades do amido OSA obtido. A fonte botânica vai determinar a razão de amilose/amilopectina, os aspectos estruturais, além da presença de proteínas e outros componentes.

CAPÍTULO 2: METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção da farinha da amêndoa da manga e para a realização da extração do amido, sua modificação química e caracterização, foram usados os seguintes reagentes e equipamentos:

Materiais:

- Mangas (*Mangifera indica* L.) Var. Ubá;
- Hexano (Vetec);
- Álcool Etílico (Vetec);
- Álcool Isopropílico (Vetec);
- Ácido clorídrico (Vetec);
- Anidro octenil-succínico (Dixie Chemicals);
- Bissulfito de sódio (Vetec);
- Hidróxido de sódio (Vetec);
- Fenolftaleína (Proquimios);
- Amido de milho OSA comercial - Capsul[®] (Corn Products International);
- Amido de milho - Maizena[®], (Unilever);

Equipamentos:

- Liquidificador marca Croydonmaz modelo TI2SL;
- Peneira de 100mesh;
- Balança analítica marca OHAUS modelo Adventurer;
- Equipamento de banho com agitação marca Quimis modelo Q226M2;
- Liofilizador marca Terroni modelo Enterprise 2;
- Centrífuga marca Chriss modelo UJ1S;
- pHâmetro marca Digimed modelo DM-22;
- Placa de aquecimento e agitação marca Gostirrer modelo MSH-S;
- Torno mecânico de bancada marca Motomil;
- Moinho de facas tipo Willye marca Tecnal modelo TE -680;
- Analisador de Tamanho de Partícula marca Malvern modelo Mastersizer 2000;

- Equipamento de termogravimetria marca Perkin Elmer modelo Pyris 1 TGA;
- Equipamento de calorimetria diferencial de varredura marca Perkin Elmer modelo Pyris Diamond DSC;
- Difratorômetro de raios X marca Rigaku modelo MiniFlexII;
- Metalizador marca Emitech modelo K550;
- Microscópio eletrônico de varredura marca Jeol modelo JSM-6460LV;
- Espectrofotômetro de infravermelho (FTIR) marca Varian modelo Excalibur 3100 FT-IR;

2.2. EXTRAÇÃO DO AMIDO DA FARINHA DA AMÊNDOA DA SEMENTE DA MANGA

As mangas (*Mangifera indica* L.) Var. Ubá foram obtidas em mercado local na cidade de Viçosa (MG). Elas foram primeiramente descascadas e despolpadas para a obtenção da semente. Essa foi, em seguida, prensada usando um torno mecânico de bancada, até a quebra da semente e a obtenção da amêndoa. A amêndoa foi posteriormente cominuída em um moinho de facas.

A extração do amido foi feita segundo o procedimento descrito por Kaur et al. (2004) com duas modificações. A Figura 7 mostra o fluxograma com a metodologia do processo de extração. As etapas em vermelho correspondem às modificações adotadas.

A primeira modificação corresponde ao desengraxe da farinha antes da extração para tentar se obter um maior grau de pureza e a segunda modificação corresponde a centrifugar todo o permeado, sem repouso, para facilitar o processo. No final, foram obtidos quatro tipos de amostras: com desengraxe e com repouso, com desengraxe e sem repouso, sem desengraxe e com repouso, e sem desengraxe e sem repouso. O rendimento da extração do amido foi calculado segundo a Equação 1.

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{Massa final}}{\text{Massa inicial}} (\%) \quad (1)$$

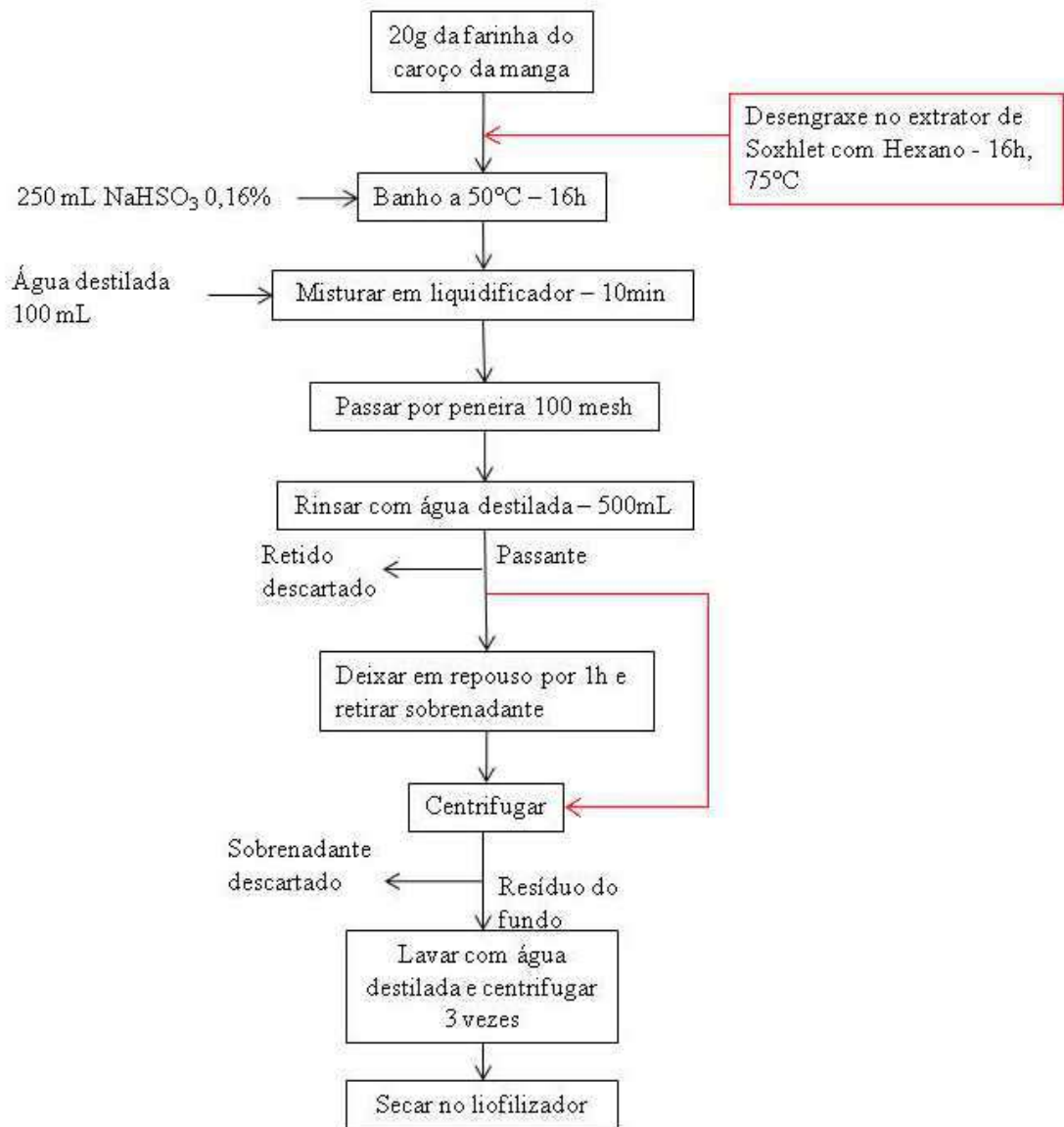


Figura 7 - Fluxograma da metodologia de extração

2.3. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO AMIDO EXTRAÍDO

A succinilação do amido foi feita em meio básico segundo o procedimento descrito por Song et al. (2006). Uma quantidade de 7g do amido extraído da amêndoa da manga foi suspensa em água destilada em uma proporção de 35% (p/p) com agitação. O pH da suspensão foi ajustado a 8,5 com uma solução de NaOH 3% (p/p). Uma quantidade de 3% (p/p com base no amido) do anidro octenil-succínico foi diluída 3 vezes em álcool etílico absoluto e adicionada lentamente.

A reação durou no total 4h e foi conduzida a 35°C em um banho-maria com agitação. A solução de OSA foi adicionada de 15 em 15 minutos durante as duas primeiras horas, com agitação e ajustando o pH da solução. Nas duas horas seguintes, o pH da solução foi ajustado de 20 em 20 minutos. Para terminar a reação, o pH foi ajustado a 6,5 com uma solução de HCl 3% (p/p). A mistura foi então centrifugada a 3500 rpm por 10 minutos e lavada 2 vezes com água destilada e 2 vezes com álcool etílico 70%. O resíduo foi seco em uma estufa a 35°C.

2.4. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO (GS)

O grau de substituição foi realizado por uma titulação alcalina, segundo o procedimento de Kweon et al. (2001). Primeiramente, 1g de amido foi disperso em 25mL de uma solução 2,5M HCl / álcool isopropílico e agitado por 30 minutos. A dispersão foi filtrada em um funil de separação a vácuo e o resíduo lavado com 100 mL de álcool isopropílico. O retentado foi em seguida disperso em 300 mL de água deionizada e aquecido em um banho-maria com água fervendo por 20 minutos para a gelatinização do grânulo de amido. A dispersão foi então titulada com uma solução de 0,1 M de NaOH. O GS foi determinado de acordo com a Equação 2

$$GS = \frac{0,162 \times \frac{A \times N}{P}}{1 - \left(0,101 \times \frac{A \times N}{P}\right)} \quad (2)$$

em que: A = volume de NaOH usado na titulação, N = normalidade da solução de NaOH e P = peso do amido seco.

Durante a titulação, o amido é passível de sofrer alguma degradação durante o tratamento. É necessário obter um valor branco pela titulação do amido não substituído (Sweedmana et al., 2013). A titulação foi realizada (em triplicada) nas seguintes amostras de amido de manga nativo e modificado e de amido de milho comercial (Maizena[®]) e amido OSA comercial (Capsul[®]) para comparação.

2.5. CARACTERIZAÇÕES

2.5.1 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DA FARINHA DA AMÊNDOA DA MANGA

Foi feita uma análise físico-química da composição centesimal da farinha da amêndoa da manga bruta, pelo Laboratório de Bromatologia da Faculdade de Farmácia da UFRJ usando os métodos descritos em Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2005) e Official Methods of Analysis of AOAC International (1995). Os seguintes parâmetros foram determinados: teor de amidos, de lipídios, de cinzas, de proteínas, de carboidratos totais (Nifext) e de umidade. Através dessa análise será possível comparar a composição da farinha da amêndoa da manga Ubá com composições encontradas na literatura.

2.5.2 QUANTIFICAÇÃO DO AMIDO NA FARINHA DA AMÊNDOA DA MANGA E DAS AMOSTRAS DE AMIDO EXTRAÍDO

A quantificação do amido da farinha da amêndoa bruta e do amido extraído foi feita pelo Laboratório de Bromatologia da Faculdade de Farmácia da UFRJ segundo o método descrito pela AOAC (Official Methods of Analysis of AOAC International, 1995). Ele baseia-se na hidrólise enzimática pela α -amilase e na hidrólise ácida pela amiloglicosidase. Essa análise indicou o teor de amido presente na farinha da amêndoa da manga e determinação do grau de pureza do amido extraído, o que permite verificar a eficiência do processo de extração.

2.5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O amido extraído e o amido modificado foram observados em um microscópio eletrônico de varredura (Jeol) no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise, do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Coppe.

Uma pequena quantidade da amostra foi fixada em um cilindro metálico com o auxílio de uma fita dupla-face. Esse cilindro foi então metalizado com o auxílio de um metalizador (Emitech) e uma vez metalizado, ele foi inserido no microscópio eletrônica de varredura. A amostra foi observada com aumentos de 100, 300, 1.000 e 2.000 vezes.

2.5.4 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA

A distribuição de tamanhos foi feita no laboratório de Engenharia de Polimerização (EngePol), da Coppe, UFRJ. O Analisador de Tamanho de Partícula Malvern modelo Mastersizer 2000 calcula a distribuição de tamanhos de partículas de uma amostra por meio da difração de raio laser, realizado por uma medição rápida e eficiente e que não precisa de uma grande quantidade de amostra para a medição.

Para realizar a medição, uma ponta de espátula do amido extraído e do amido modificado foi dispersa em aproximadamente 30 ml de água destilada. Essa solução é inserida no aparelho até ele mostrar entre 15 e 20% de obscuridade, o que indica que está pronto para realizar a medição. Com o auxílio de um software, obtêm-se o gráfico da distribuição de tamanhos assim como os parâmetros granulométricos $d(0,1)$, $d(0,5)$ e $d(0,9)$, que correspondem ao diâmetro máximo apresentado por 10, 50 e 90% da distribuição granulométrica da amostra.

2.5.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A análise de DRX foi feita no Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio (LabTech) da Escola de Química, UFRJ. A difratometria de raios X é muito utilizada no estudo da estrutura de polímeros por identificar as fases cristalinas de materiais. Para fazer a análise, as amostras foram depositadas em um suporte de vidro próprio e em seguida inseridas no difratômetro (Rigaku).

2.5.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA, do inglês) é um método destrutivo de caracterização térmica. O equipamento monitora a perda de massa de uma amostra em função do tempo e da temperatura e com o auxílio de um software, é obtido o gráfico. A derivada da análise termogravimétrica foi também calculada pois facilita a visualização das temperaturas de pico dos eventos.

Essa caracterização permite calcular os eventos de degradação térmica de uma amostra, a porcentagem de massa perdida e temperatura de início (T_{onset}) e a temperatura de pico do evento. A TGA foi conduzida no Laboratório de Termoanálise e de Reologia (LabTeR), no Núcleo de Biocombustíveis, de Petróleo e seus Derivados, UFRJ. Uma quantidade de aproximadamente 9 mg de cada amostra foi pesada e inserida no

equipamento da marca Perkin Elmer. O aquecimento foi conduzido de 23°C a 800°C com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. Nitrogênio foi o gás inerte utilizado a uma taxa de 30 mL/min, para a amostra, e 60 mL/min, para a balança.

2.5.7 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura é uma análise térmica na qual a diferença de entalpia entre uma amostra e um material de referência é medida em função da temperatura, quando ambas são aquecidas de acordo com uma programação controlada de temperatura.

Essa técnica é muito usada na caracterização de amido, pois ela fornece informações sobre o fenômeno ordem-desordem dos grânulos de amido em soluções aquosas. A gelatinização do amido ocorre em presença de água e calor, quando há o rompimento de ligações intermoleculares. Essa transição é irreversível e que tem ligação com o grau de cristalinidade dos grânulos. As interações moleculares (rearranjo) depois do resfriamento do amido gelatinizado são chamadas de retrogradação. A temperatura de transição vítrea precede a gelatinização e pode ser influenciada pela presença ou ausência de amilose e sua presença foi identificada em alguns tipos de amidos.

A análise de DSC foi conduzida no LabTeR, no Núcleo de Biocombustíveis, de Petróleo e seus Derivados, UFRJ. Foram feitas três análises do amido extraído e modificado, em soluções aquosas de diferentes concentrações: 100% de amido, 50% de amido e 20% de amido. Aproximadamente 25mg de cada solução foi pesada em um recipiente de alumínio e inserida no equipamento da marca Perkin Elmer.

Cada análise foi feita com a mesma programação de aquecimento e resfriamento:

- 1) Manter a temperatura a 0°C por 2 minutos;
- 2) Aquecer de 0°C a 130°C a uma taxa de 10°C/min;
- 3) Manter a temperatura a 130°C por 10 minutos;
- 4) Resfriar de 130°C a 0°C a uma taxa de 300°C/min;
- 5) Manter a temperatura a 0°C por 10 minutos;
- 6) Aquecer de 0°C a 130°C a uma taxa de 10°C/min.

2.5.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho fornece evidências da presença de grupos funcionais de uma estrutura orgânica devido à vibração molecular das ligações covalentes. Essa técnica é muito usada em análises quantitativas e qualitativas, permitindo a identificação de rendimento, impurezas, cinética e mecanismo de reação (Syrris, 2013).

A análise por espectroscopia foi feita no LAPIN (Laboratório de Apoio Instrumental), no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), com o espectrofotômetro de infravermelho (Varian). Usaram-se pastilhas transparentes de KBr preparadas em uma mistura de proporção 1:10 (amostra/ KBr), seguida de uma pressão uniaxial do pó sob vácuo. Todos os espectros foram obtidos entre 4100 e 500 cm^{-1} e na resolução de 4 cm^{-1} .

CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DA FARINHA DA AMÊNDOA DA MANGA BRUTA

Inicialmente, foi realizada a determinação da composição centesimal e teor de amido da farinha da amêndoa da manga. O resultado está apresentado na Tabela 5. Pode-se observar que a amêndoa da manga apresenta uma grande quantidade de amido.

Tabela 5 - Composição centesimal da farinha da amêndoa bruta.

Componente	(%)
Amido	78,42 ($\pm 0,00$)
Umidade	4,26 ($\pm 0,08$)
Lipídios	10,78 ($\pm 0,16$)
Cinzas	1,96 ($\pm 0,05$)
Proteína	4,57 ($\pm 0,61$)
Carboidratos totais (Nifext)	78,43

Segundo Garg e Tandon (1997), a amêndoa da manga apresenta, em média, 58% de amido, 2,9 % de açúcares redutores, 5,7% de proteínas, 0,8 % de pectina, 9,3 % de lipídios e 1,1% de taninos. O resultado apresentado neste trabalho mostra que a amêndoa da manga variedade Ubá apresentou um elevado teor de amido quando comparado com outras variedades de manga. Portanto, há uma grande diferença no teor de amido das amêndoas de diferentes espécies de manga. Provavelmente, o acúmulo de amido nas sementes está relacionado ao genótipo da variedade da manga e também aos fatores climáticos com a qual a variedade da manga foi cultivada.

Com relação à composição de proteína e lipídios, o resultado obtido foi similar ao obtido por Vieira et al. (2009) que estudou a mesma variedade da manga, encontrando 3,87% e 12,18%, respectivamente. A quantidade de cinzas obtida foi igual à composição obtida por esses autores, 1,96% de cálcio, fósforo e compostos minerais.

3.2. OBTENÇÃO DO AMIDO DA FARINHA DA AMÊNDOA DA MANGA

3.2.1 DESENGRAXE

Antes da extração, foi realizado o desengraxe do resíduo cominuído da amêndoa da manga. A Tabela 6 mostra o peso das amostras antes e depois do desengraxe. O desengraxe foi realizado em seis amostras do mesmo lote. Pode-se observar que em média o resíduo da amêndoa apresentou 10,12% de lipídios. Esse valor é muito similar ao encontrado na composição centesimal (item 3.1) de lipídios; logo, pode-se afirmar que o desengraxe foi eficiente.

De acordo com Garg e Tandon (1997), a farinha seca da amêndoa da semente da manga possui em média 9,3% de gorduras. Esse valor foi similar ao encontrado no presente trabalho.

Tabela 6 - Massa perdida no desengraxe

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Massa perdida (%)
1	20,00	18,01	9,95% ($\pm 0,48$)
2	20,00	17,86	10,70% ($\pm 0,52$)
3	20,00	18,06	9,71% ($\pm 0,50$)
4	20,00	17,85	10,76% ($\pm 0,53$)
5	20,00	17,97	10,16% ($\pm 0,39$)
6	20,00	18,11	9,46% ($\pm 0,47$)
Média:			10,12%

3.2.2 EXTRAÇÃO

Após o desengraxe, as amostras foram suspensas em solução de NaHSO_3 (0,16%) para o início da extração do amido. A Figura 8 mostra a diferença de uma amostra desengraxada e de uma amostra sem desengraxe no momento do banho em solução de

NaHSO₃. Percebe-se que a amostra com desengraxante apresentou-se mais homogênea do que sem desengraxante.



Figura 8 - Fotografia das farinhas não desengraxadas (esquerda) e desengraxadas (direita) dispersa em solução aquosa de NaHSO₃.

Foi realizado o processo de extração com amostras de farinha de amêndoa com desengraxante e sem desengraxante. A extração foi realizada em triplicata, conforme item 2.2. O rendimento em massa de cada extração pode ser encontrado na Tabela 7. Verifica-se que a extração do amido dos quatro tipos de amostras não apresentou variação significativa no rendimento final, sendo desnecessárias as etapas de desengraxante e repouso do passante. No entanto, pode-se concluir que a extração não obteve um rendimento elevado, já que a farinha da amêndoa da manga bruta apresentou 78,42% de amido (item 3.1), mostrando a necessidade de futura otimização do processo de extração.

Tabela 7 - Resultado das extrações do amido

Amostra	Extração 1		Extração 2		Extração 3		Rendimento médio (%)
	Massa final (g)	Rendimento (%)	Massa final (g)	Rendimento (%)	Massa final (g)	Rendimento (%)	
Sem desengraxe e com repouso (SDCR)	8,04	40,24	8,54	42,73	8,50	42,51	41,82 (±1,38)
Sem desengraxe e sem repouso (SDSR)	8,59	42,99	9,06	45,29	9,32	46,60	44,96 (±1,83)
Com desengraxe e com repouso (CDCR)	7,73	38,65	8,03	40,13	7,85	39,26	39,35 (±0,07)
Com desengraxe e sem repouso (CDSR)	8,53	42,67	8,43	42,17	8,68	43,38	42,74 (±0,61)

A Tabela 8 e a Figura 9 apresentam o resultado do teste de Fisher de comparação de médias do rendimento da extração. Ele mostrou quais médias são iguais ou diferentes, dentro de 5% de significância estatística.

Tabela 8 - Teste estatístico pra o rendimento da extração

Amostra	SDCR	SDSR	CDCR	CDSR
Sem desengraxe e com repouso (SDCR)		Diferente	Diferente	Igual
Sem desengraxe e sem repouso (SDSR)	Diferente		Diferente	Diferente
Com desengraxe e com repouso (CDCR)	Diferente	Diferente		Diferente
Com desengraxe e sem repouso (CDSR)	Igual	Diferente	Diferente	

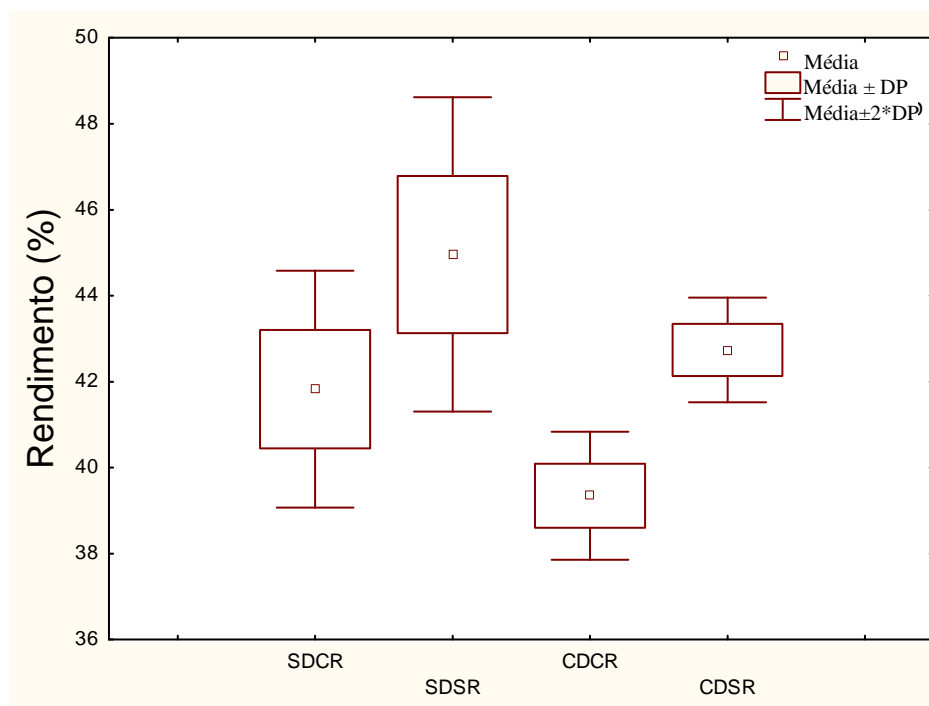


Figura 9 - Box-plot para o rendimento em função das condições de extração.

O teste estatístico mostrou que não houve diferença entre as amostras extraídas sem desengraxante e com repouso (SDCR) e com desengraxante de sem repouso (CDSR), confirmando a que não há necessidade das etapas de desengraxante e repouso.

O teor de amido encontrado nos quatro tipos de amostra pode ser encontrado na Tabela 9. Observa-se um elevado teor de amido, mostrando que as 3 lavagens com água realizadas durante a extração são suficientes para purificar o amido.

Segundo esses resultados, o amido extraído das amostras desengraxadas não apresentou um grau de pureza maior. Uma possível explicação para o rendimento da extração e conteúdo de amido das amostras sem desengraxante e com desengraxante serem similares é que o lipídio presente na amêndoa é extraído no próprio processo de extração, ou seja, fica retido na peneira, não interferindo na pureza do amido final obtido.

Tabela 9 - Teor de amido nas diferentes amostras após a extração

Amostra	Teor de amido (%)	Coefficiente de variação (%)
Sem desengraxe e com repouso	96,11 ($\pm 1,97$)	2,05
Sem desengraxe e sem repouso	99,27 ($\pm 0,10$)	0,10
Com desengraxe e com repouso	96,93 ($\pm 0,10$)	0,10
Com desengraxe e sem repouso	97,85 ($\pm 2,00$)	2,04

A Tabela 10 e a Figura 10 apresentam o resultado do teste de Fisher de comparação de médias. Ele mostrou quais médias são iguais ou diferentes, dentro de 5% de significância estatística.

A amostra SDRS apresentou o maior teor de amido (Tabela 9). O teste estatístico (Tabela 10 e Figura 10) mostra que ela teve diferença estatística quando comparada com as amostras SDCR e CDCR, confirmando que não há necessidade das etapas de desengraxe e de repouso.

Tabela 10 - Teste estatístico do teor de amido

Amostra	SDCR	SDSR	CDCR	CDSR
Sem desengraxe e com repouso (SDCR)		Diferente	Igual	Igual
Sem desengraxe e sem repouso (SDSR)	Diferente		Diferente	Igual
Com desengraxe e com repouso (CDCR)	Igual	Diferente		Igual
Com desengraxe e sem repouso (CDSR)	Igual	Igual	Igual	

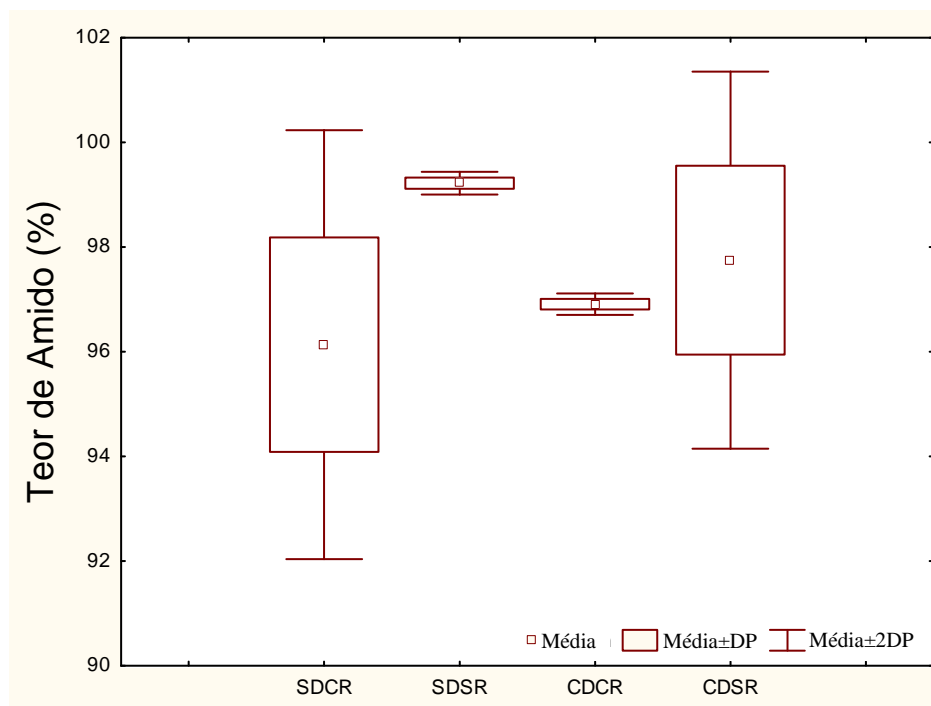


Figura 10 - Box-plot para o teor de amido em função das condições de extração.

Diante desses resultados, simplificou-se o processo de extração, eliminando a etapa de desengraxe e repouso, pois não aumentaram o rendimento da extração nem a pureza do amido extraído. Assim, o processo de extração torna-se limpo, ou seja, sem utilização de solvente orgânico, como hexano e torna-se um processo contínuo com maior facilidade de ser implementado industrialmente. Para dar prosseguimento ao projeto e realizar a modificação química e as caracterizações, escolheu-se então a amostra sem desengraxe e sem repouso. Foi realizada, em triplicata, a extração do amido seguindo essa metodologia. O teor de amido das extrações encontra-se na Tabela 11. Nota-se que houve uma grande diferença no teor de amido das triplicatas, mostrando a necessidade de maior ajuste e controle dos parâmetros de extração.

Tabela 11 - Teor de amido extraído da amêndoa da manga.

Amostra	Teor de amido (%)
1	99,27 ($\pm 1,97$)
2	84,67 ($\pm 0,95$)
3	87,46 ($\pm 1,65$)
Média:	90,47 ($\pm 0,08$)

3.3. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO AMIDO

O amido extraído da manga foi modificado pela esterificação das hidroxilas do amido com o ácido octenilsuccinato anidro resultando, com isso, em um amido hidrofobicamente modificado. As reações de succinilação foram realizadas em triplicatas. O rendimento em massa de cada reação encontra-se na Tabela 12. Pode-se observar que o rendimento médio foi de 77,74% ($\pm 0,04$). A eficiência da reação é geralmente calculada usando-se o grau de substituição, calculado através de uma titulação e seu valor é apresentado na Tabela 13. O grau de substituição do amido modificado para a primeira, segunda e terceira reações foi de 0,048, 0,042 e 0,044, respectivamente. Esse valor foi similar ao GS encontrado no amido modificado comercial, Capsul[®]. O GS depende do conteúdo de amilose e das condições de reação e diversos valores são encontrados na literatura. Song et al. (2006) encontraram o grau de substituição de 0,018 nas mesmas condições de reação com amido de arroz. Já Han e Lim (2012) encontraram o valor de 0,025 na reação feita em condições similares e também com amido de arroz.

A literatura discute a necessidade de se achar uma nova técnica de fácil cálculo do GS, já que essa técnica é criticada pela dificuldade de se detectar o ponto final da titulação, pois a solução a ser titulada não é límpida (Sweedmana et al., 2013).

Tabela 12 - Rendimento da reação de succinilação

Reação	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Rendimento (%)
Primeira reação	7,00	5,06	72,39
Segunda reação	7,00	5,45	77,95
Terceira reação	7,00	5,80	82,90
Média	7,00	5,44	77,74 ($\pm 0,04$)

Tabela 13 - Grau de substituição

Amostras	Grau de substituição
Primeira reação	0,048
Segunda reação	0,042
Terceira reação	0,044
Capsul[®]	0,041

3.4. CARACTERIZAÇÕES

3.4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise superficial do amido extraído e modificado foi realizada por microscopia eletrônica de varredura com aumentos de 100x, 300x, 1.000x e 2.000x. As Figuras 13 e 14 mostram as imagens. É possível ver que os grânulos de amido nativo e do amido modificado têm formas ovais e na superfície de alguns grânulos podem-se observar poros. Essa forma oval é similar ao amido de outras variedades de mangas, porém diferente do amido de outras espécies vegetais, como milho e arroz, que apresentam formas mais angulares (Kaur et al., 2004) e do amido de trigo que apresenta formas lenticulares (Damodaran et al., 2010). Os poros também dependem da origem do amido, podendo ser mais ou menos profundos, podendo chegar a formar canais até o interior do grânulo (Cereda, 2013).

É possível ver também que os grânulos se encontram em aglomerados. Alguns pedaços menores e amorfos também podem ser vistos na figura, provavelmente pedaços de grânulos quebrados.

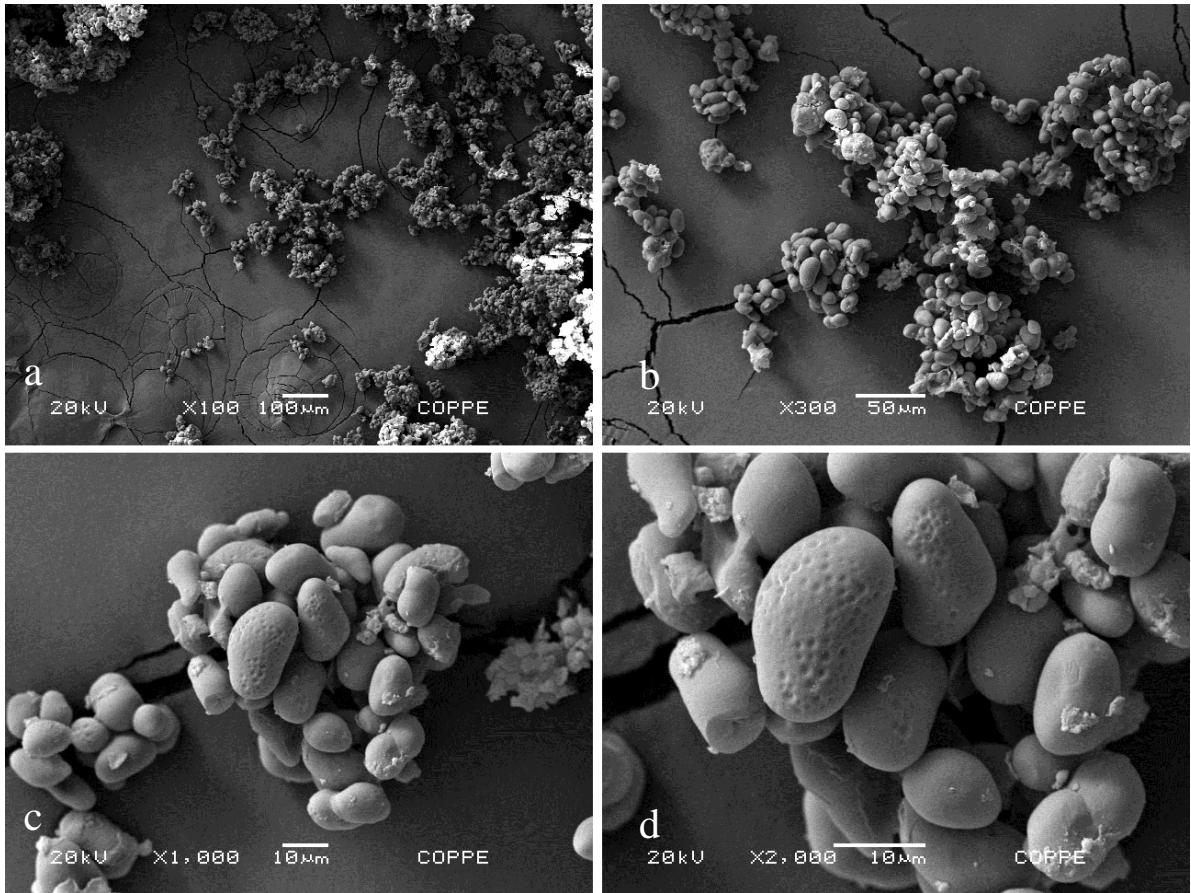


Figura 11 - Micrografia eletrônica do amido extraído, para os seguintes aumentos: a)100x, b)300x, c)1.000x e d)2.000x.

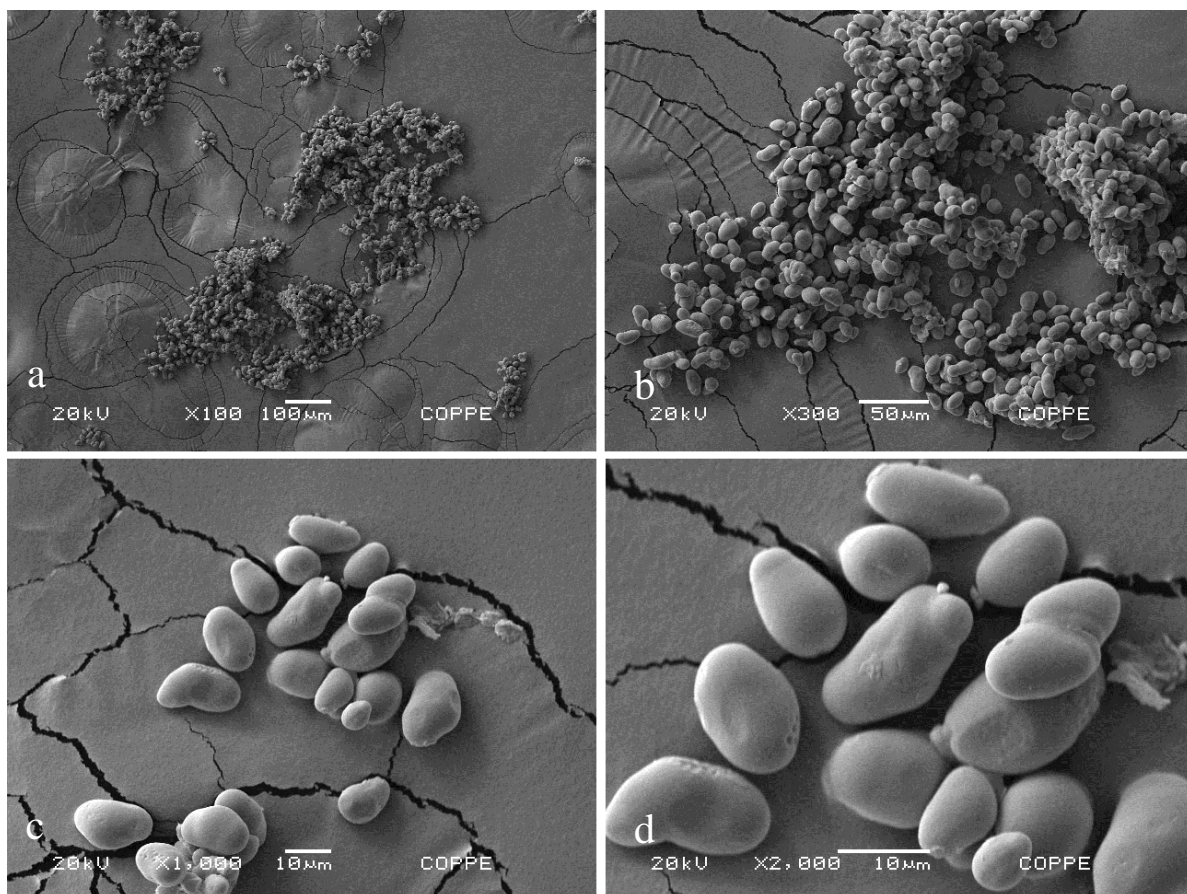


Figura 12 – Micrografia eletrônica do amido OSA, para os seguintes aumentos: a)100x, b)300x, c)1.000x e d)2.000x.

3.4.2 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA

A análise de distribuição de tamanho de partículas ofereceu a visualização da faixa de tendência principal do tamanho das partículas dos polímeros de amido nativo e amido modificado. Foi visualizado o tamanho médio das partículas, o qual representa o tamanho da partícula de polímeros mais encontrado na distribuição. A distribuição cumulativa $d(0,1)$, $d(0,5)$ e $d(0,9)$ são os valores de tamanho dos polímeros correspondente à distribuição cumulativa de 10%, 50% e 90%, respectivamente. Assim, o $d(0,1)$ representa um valor de tamanho abaixo do qual 10% da distribuição cumulativa estão presentes.

A distribuição de tamanhos do amido extraído está representada na Figura 11 e os parâmetros $d(0,1)$, $d(0,5)$ e $d(0,9)$ na Tabela 14. A distribuição do tamanho de partículas apresentou comportamento monomodal e segundo ela os grânulos de amido apresentaram tamanhos entre 7 e 57 μm . Algumas partículas apresentaram tamanhos entre 0,5 e 4 μm e entre 40 e 200 μm . Através do MEV (índice 3.4.1), foi possível ver que os grânulos de amido apresentam tamanho na faixa de 10 a 20 μm , então provavelmente os tamanhos

abaixo dessa faixa correspondem a impurezas ou pedaços de grânulos e os valores acima dessa faixa aos aglomerados de amido não foram bem dispersos na água.

O amido extraído por Kaur et al. (2004) de mangas de variedades indianas apresentou tamanhos entre uma faixa de distribuição mais estreita, entre 7 e 28 μm . Singh et al. (2003) explicam que o tamanho e a forma dos grânulos de amido dependem de sua origem biológica e do tipo de cultura. De maneira geral, grânulos de amido variam entre 1 e 110 μm (Hoover, 2001). No caso de batatas, por exemplo, o tamanho varia consideravelmente dependendo da variedade, podendo variar de 1 a 100 μm . O tamanho médio dos grânulos para espécies de milho varia entre 1 a 20 μm e para arroz de 3 a 5 μm (Singh et al., 2003).

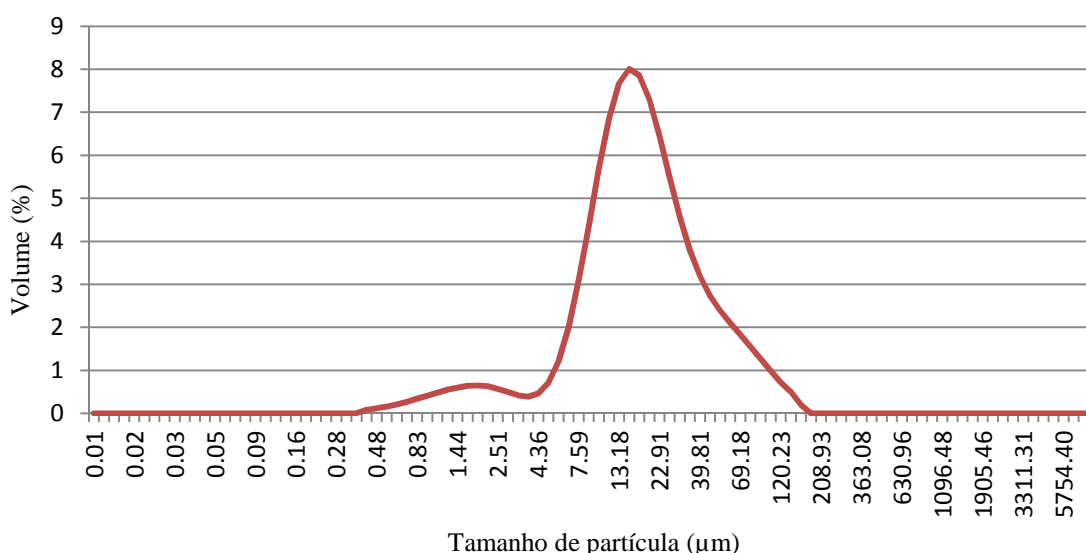


Figura 13 - Distribuição de tamanho de partícula do amido extraído

Tabela 14 - Parâmetros da distribuição de tamanho do amido extraído

Parâmetro	Diâmetro de partícula (μm)
d(0,1)	6,936
d(0,5)	18,278
d(0,9)	57,273

A distribuição de tamanhos do amido modificado OSA está representada na Figura 12 e os parâmetros d(0,1), d(0,5) e d(0,9) na Tabela 15. Os grânulos de amido OSA apresentaram uma faixa de tamanho mais ampla do que a do amido nativo, variando de 1

a 200 μm e apresentando dois picos de volume, em 20 e em 45 μm , sendo o diâmetro médio das partículas de 35,45 μm . Com o auxílio do MEV (índice 3.4.1), foi possível ver que esses grânulos têm tamanho muito similar ao do amido não modificado, assim sendo, os resultados fora dessa faixa de tamanho podem ser explicados da mesma forma.

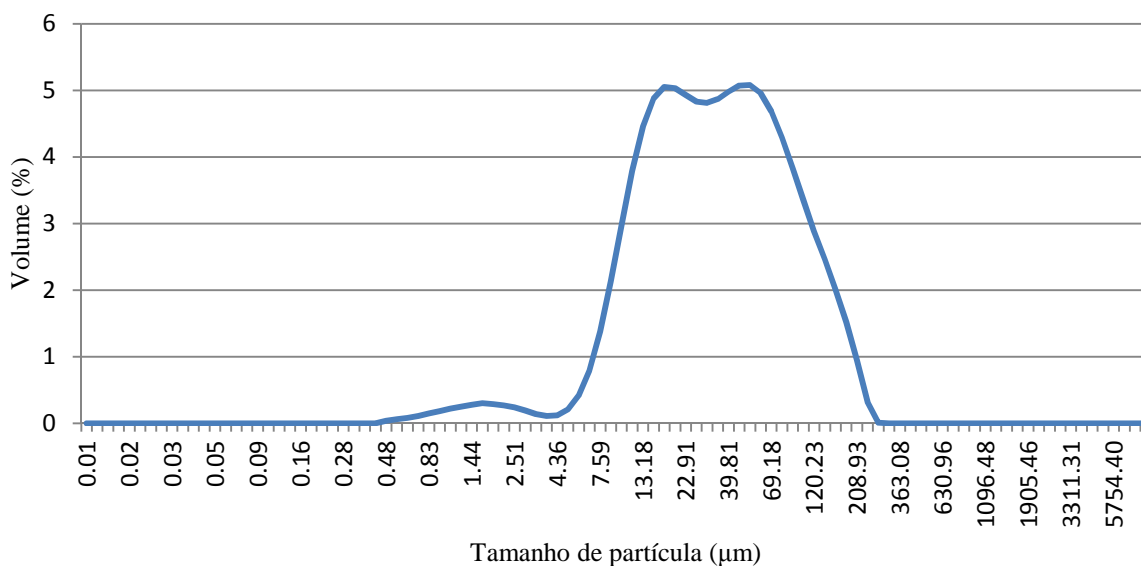


Figura 14 - Distribuição de tamanho de partícula do amido OSA

Tabela 15 - Parâmetros da distribuição de tamanho do amido OSA

Parâmetro	Diâmetro de partícula (μm)
d(0,1)	11,031
d(0,5)	35,954
d(0,9)	121,070

3.4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A difratometria de raios X fornece informações sobre a cristalinidade do material. Materiais com estruturas amorfas produzem picos alargados enquanto que materiais cristalinos apresentam picos bem definidos. No caso do amido, as cadeias de amilose são lineares e são responsáveis por seu caráter amorfo, enquanto que as cadeias de amilopectina formam dupla hélices que se rearranjam em domínios cristalinos. Como a

relação de amilopectina/amilose depende da origem botânica do amido, sua cristalinidade também. (Singh et al.,2003).

Os difratogramas para o amido extraído e amido modificado podem ser encontrados nas figuras 15 e 16.

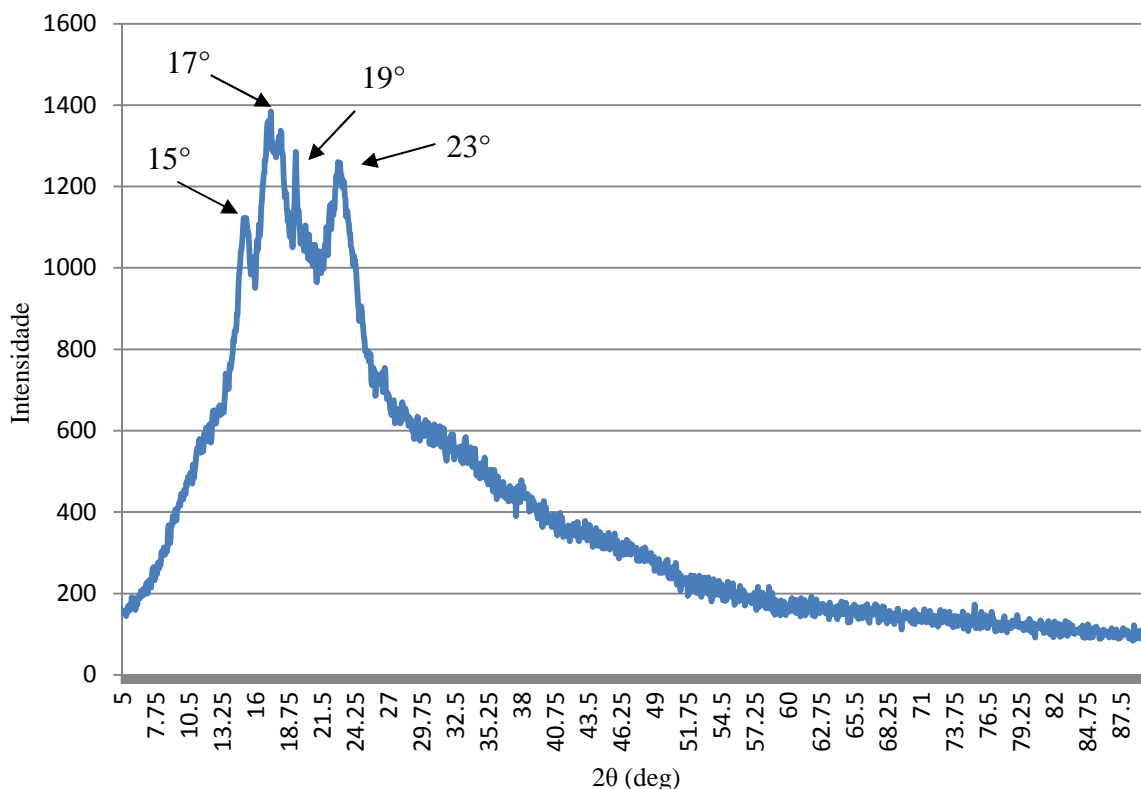


Figura 15 - Difratograma de raios X do amido extraído

A análise de difratometria do amido extraído e do amido modificado mostrou que eles apresentam estruturas semicristalinas. A cristalinidade no caso do amido extraído é apresentada por picos mais definidos em 15°, 19° e 23° e por um duplete em 17°. Segundo Beninca (2008), o amido de milho apresenta picos em 15°, 18° e 23° e o amido de mandioca em 15°, 17°, 22° e 24°, sendo similar ao difratograma do amido de manga apresentado.

O difratograma do amido OSA foi similar ao do amido não modificado, mantendo o duplete em 17° e os picos em 15° e 23°. Entretanto, pode-se observar que o pico a 19° diminuiu de intensidade, representando uma possível perda de cristalinidade. Han e Lim (2012) apresentaram difratogramas semelhantes, e eles concluem que o fato da modificação do amido não alterar a sua cristalinidade indica que a esterificação com o OSA ocorre principalmente nas regiões amorfas dos grânulos de amido. O mesmo foi

observado para amidos oxidados e uma possível explicação é que a região cristalina não é livremente acessível para os reagentes (Beninca, 2008).

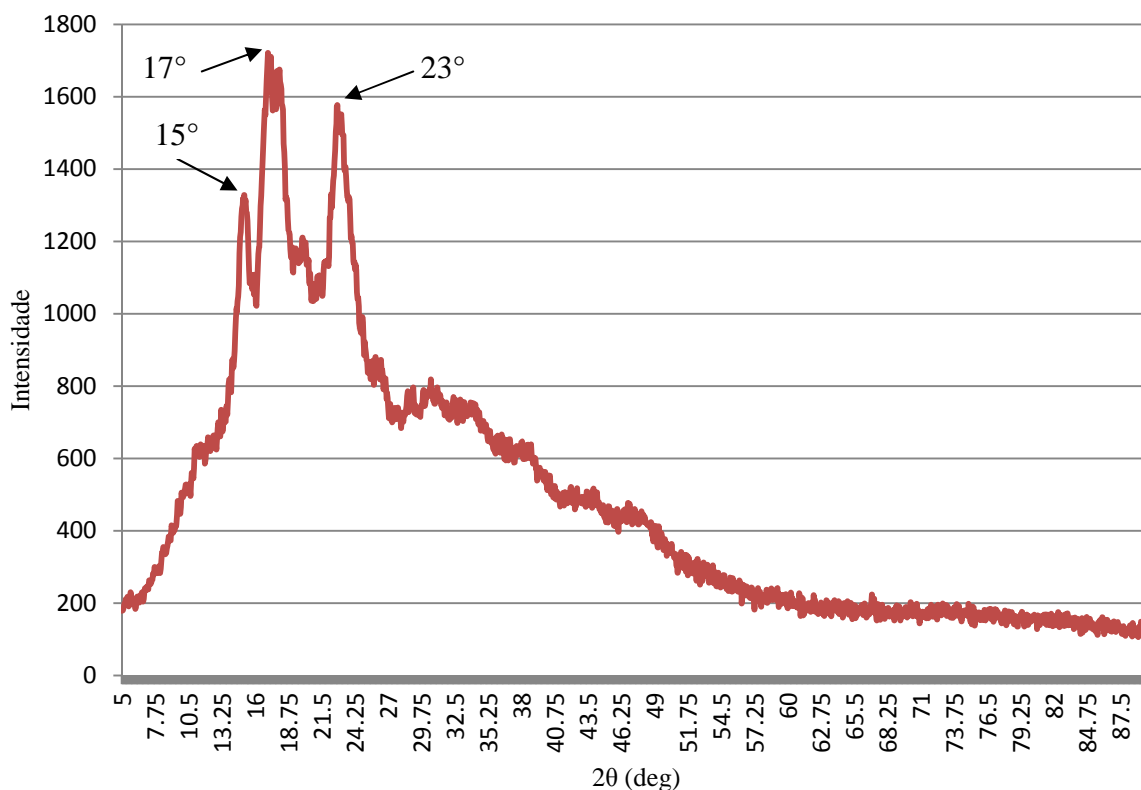


Figura 16 - Difratograma de raios X do amido OSA

3.4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

O resultado da TGA para o amido nativo encontra-se na Figura 17. A curva em vermelho corresponde à curva da termogravimetria e a curva em azul ao da sua derivada (DTG). É possível identificar dois eventos: o primeiro a uma temperatura de, aproximadamente, 70°C e segundo a aproximadamente 340°C. Observando as temperaturas, podemos concluir que o primeiro evento provavelmente se refere à perda de água, que corresponde a 5,905% do peso da amostra. O segundo evento deve-se referir à degradação do amido propriamente dito, o que acontece a aproximadamente 330°C. A T_{onset} desse evento é 313,50°C e ele decompõe quase 80% da massa da amostra.

A Figura 18 mostra o resultado da TGA para o amido modificado. O primeiro evento é a perda de água, que gerou uma redução de mais de 13% da massa, o que mostra que a amostra não estava inteiramente seca. O segundo evento corresponde à degradação

do amido. Ele apresentou temperaturas muito similares ao do amido extraído. A T_{onset} do evento é $304,14^{\circ}\text{C}$ e a temperatura de pico é $331,75^{\circ}\text{C}$. Esse evento degrada mais de 72% da massa da amostra. Ao final da análise, ainda restaram 13,693% de massa da amostra, também similar ao valor encontrado para o amido extraído.

A Figura 19 mostra a comparação da curva do amido extraído da amêndoa da manga (curva em vermelho) com o amido de milho (curva em azul claro) e mandioca (curva em azul escuro). É possível ver que as temperaturas características se sobrepõem.

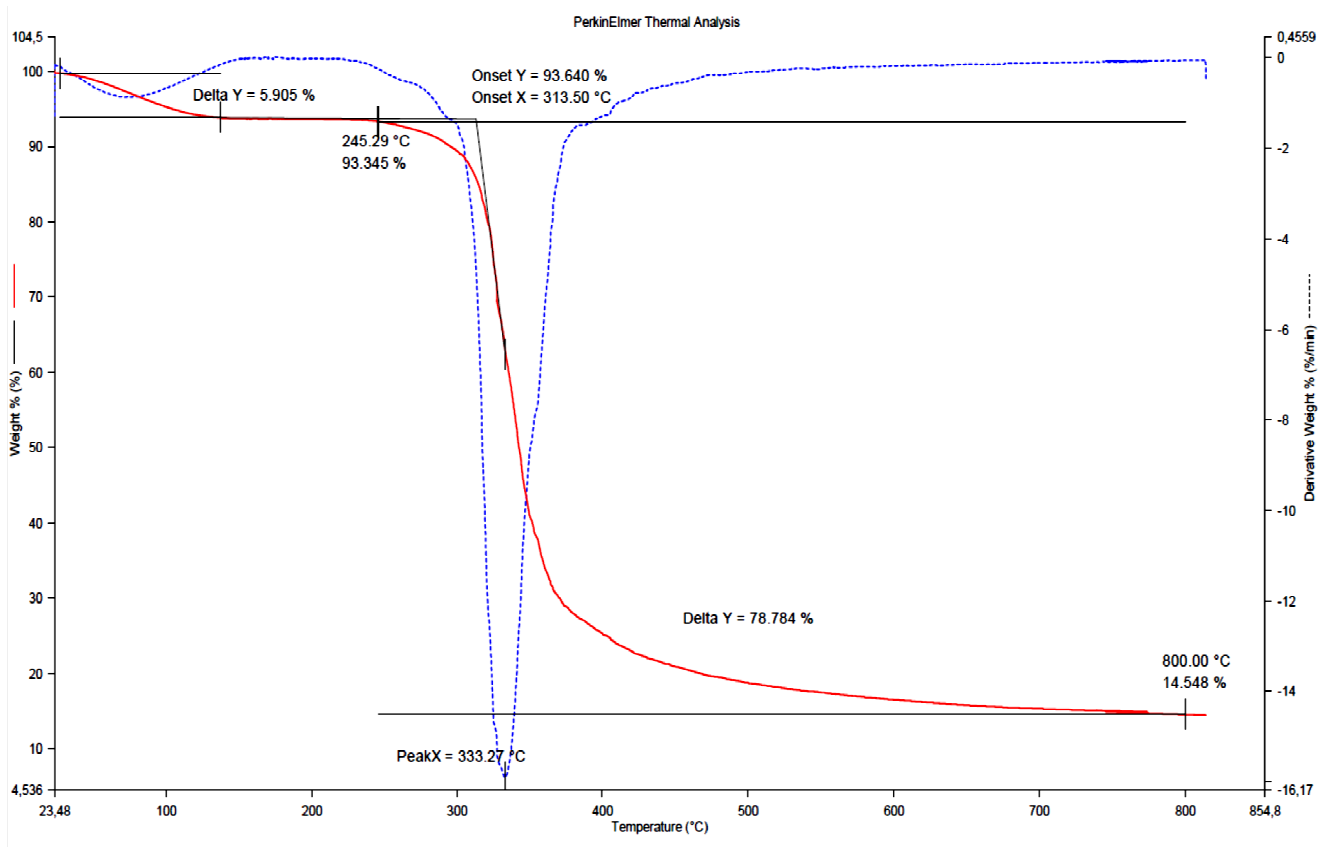


Figura 17 - Análise termogravimétrica do amido nativo

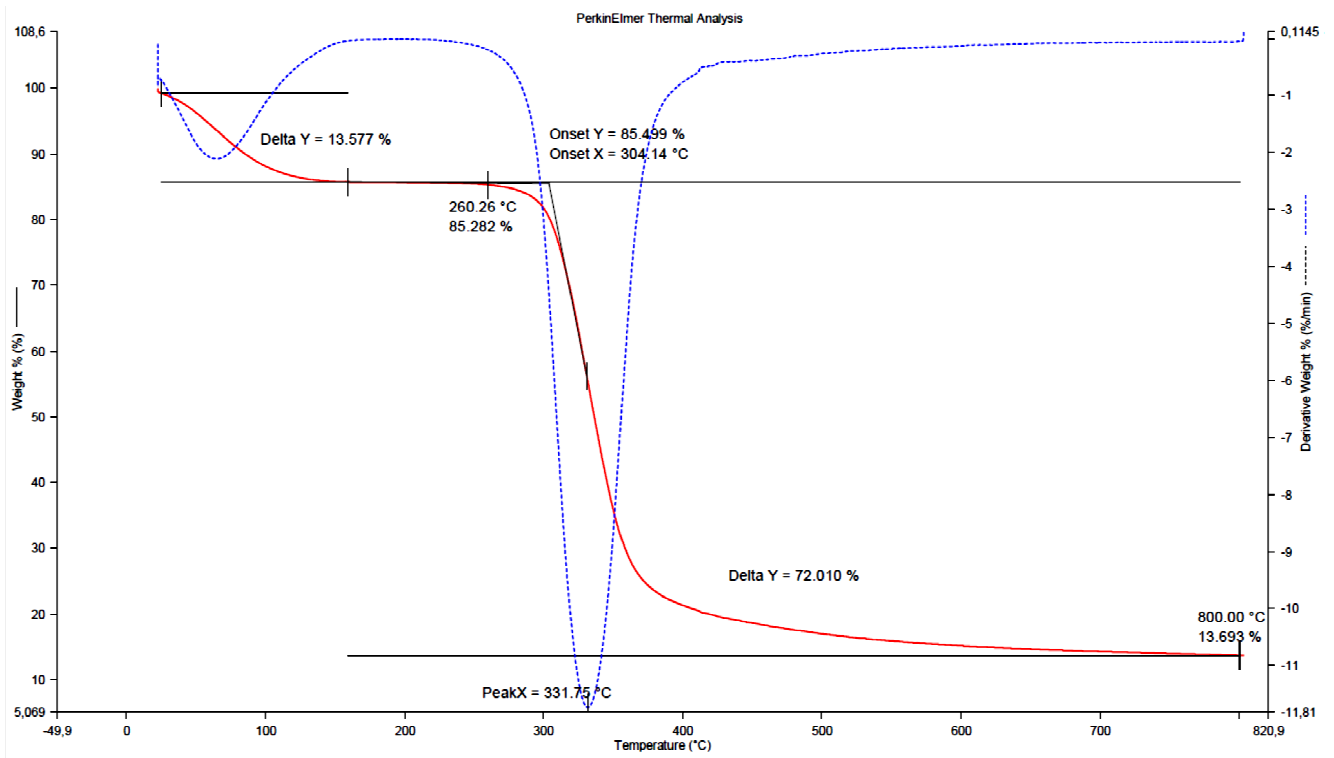


Figura 18 - Análise termogravimétrica do amido OSA

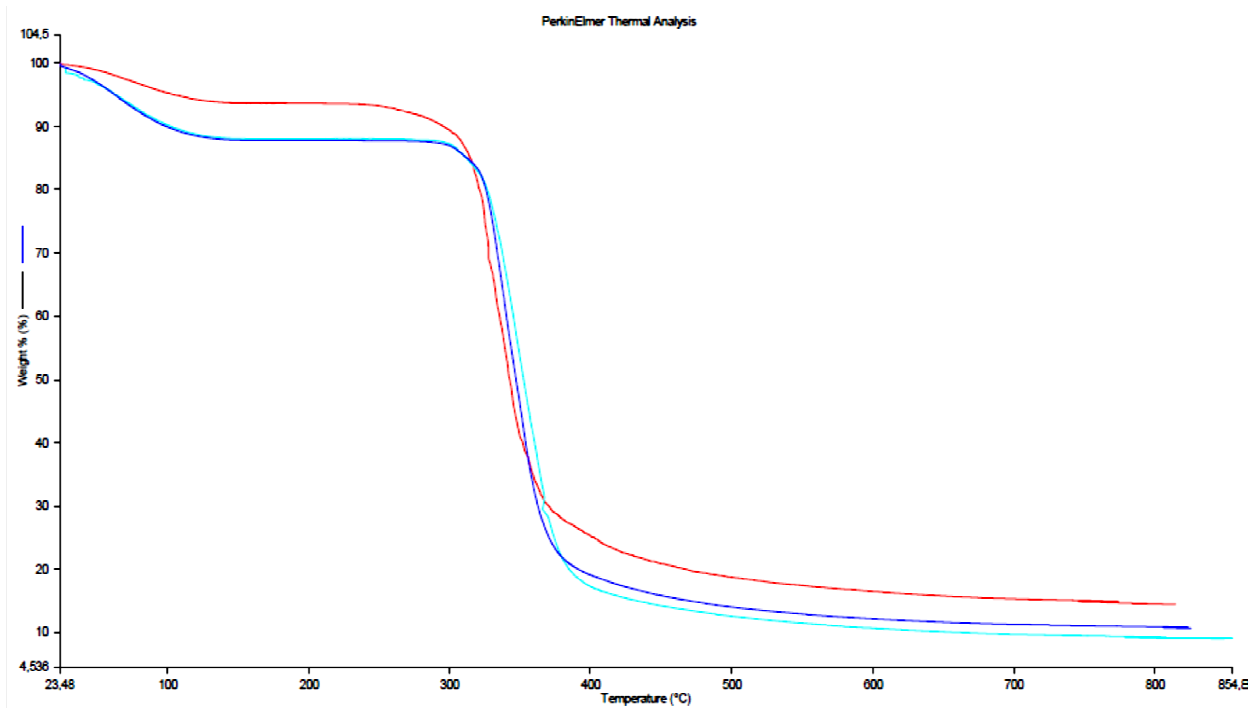


Figura 19 - Comparação da curva de TGA do amido extraído da amêndoa da manga (vermelho) com amido de milho (azul claro) e mandioca (azul escuro)

3.4.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A gelatinização do amido e de seus derivados corresponde à perda da organização estrutural de seus grânulos para formar um gel e é geralmente determinado pela técnica de DSC, mostrada nas Figuras 20 e 21. Pode-se observar nas curvas de 20 e 50% que a gelatinização ocorreu no primeiro aquecimento, em temperaturas muito similares nos dois tipos de amido. As temperaturas de gelatinização foram similares, aproximadamente 75°C, o que não era esperado. Segundo (Sweedmana et al., 2013), o amido OSA apresenta temperaturas de gelatinização menores do que seu respectivo amido nativo. Isso é atribuído à diminuição da estrutura cristalina dos grânulos após a modificação com o OSA, o que facilita esse evento térmico.

As amostras contendo 100% de amido (modificado e não modificado) não apresentaram picos correspondentes à gelatinização, o que era esperado, uma vez que ela ocorre somente na presença de água. O amido nativo apresentou curvas de DSC correspondentes a um evento térmico não identificado em temperaturas abaixo de 40°C, o que não aconteceu com o amido OSA.

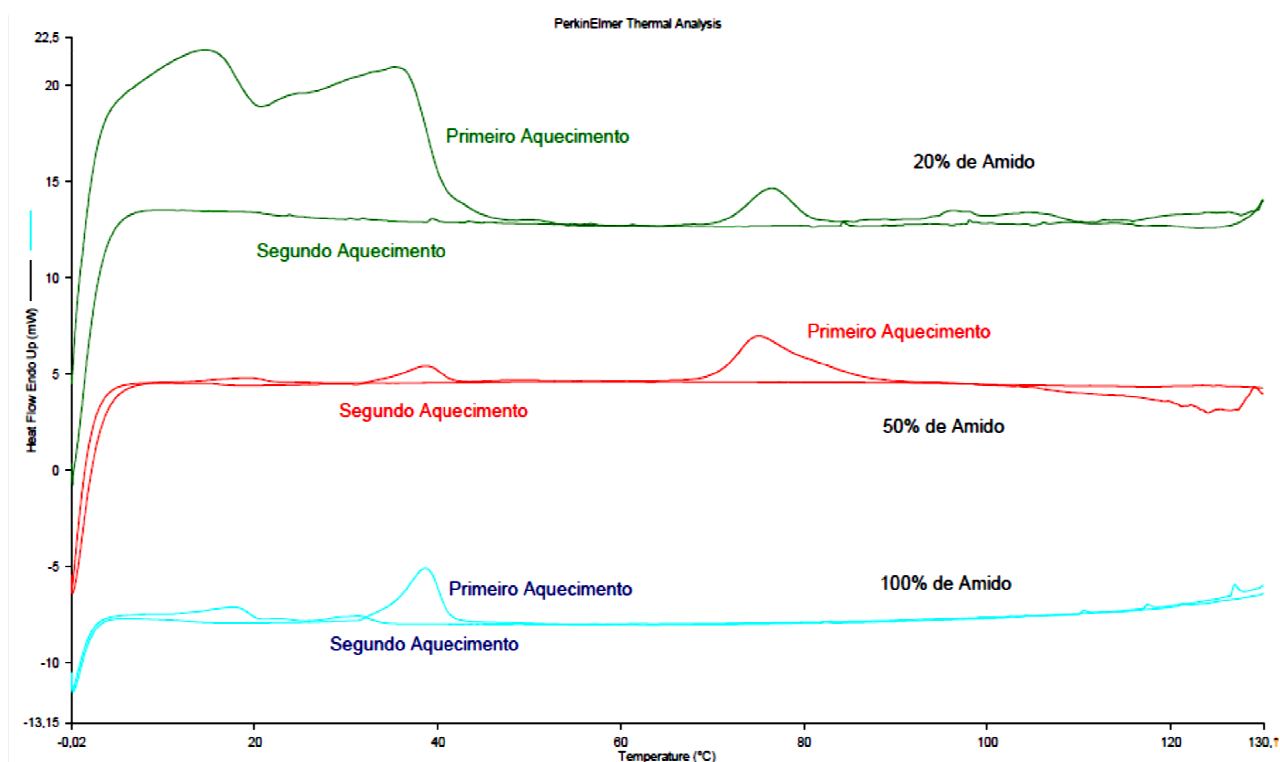


Figura 20 - DSC do amido extraído

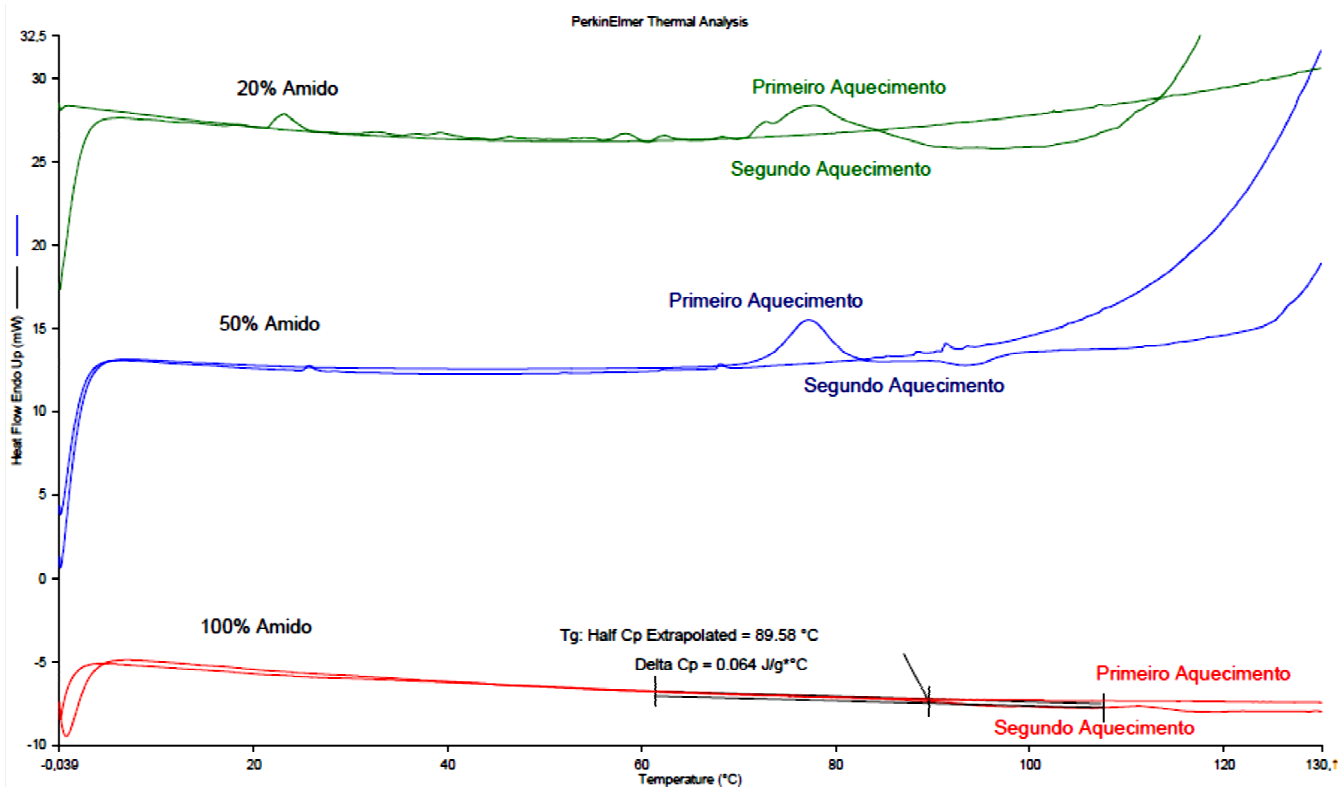


Figura 21 - DSC do amido modificado

Kaur et al. (2004) realizaram a análise de DSC com a mesma taxa de aquecimento para amidos extraídos da amêndoa de diversas variações de manga. A temperatura de pico encontrada por eles variou de 77,9°C a 80,2°C, similar à da variedade Ubá. Essas temperaturas são superiores às encontradas em amidos de outras fontes botânicas. O amido de batata apresenta temperatura de pico aproximadamente igual a 60°C, o amido de milho a aproximadamente 63°C e o amido de arroz a aproximadamente 66°C (Singh et al., 2003). As propriedades de gelatinização estão ligadas à estrutura molecular da amilopectina, como o comprimento das ramificações e a massa molar, à composição do amido (razão amilose/amilopectina) e à arquitetura do grânulo (razão entre regiões amorfas e cristalinas), o que varia em função da origem do amido (Singh et al., 2003).

A temperatura de transição vítrea (Tg) não foi identificada nos termogramas. No amido, ela precede a gelatinização e também pode ser influenciada pela presença ou ausência de amilose. A Tg depende das características moleculares do amido e de sua composição e sua presença foi identificada em alguns tipos de amidos. Muitos estudos mostraram um comportamento similar a de uma transição vítrea em soluções de amido em água, mas essas soluções são formadas após a destruição dos cristais de amido, já que o estado semicristalino do amido nativo dificulta a análise da Tg (Chunk et al., 2002).

É necessário fazer novas análises no DSC variando a taxa de aquecimento e as concentrações de água para obter informações mais detalhadas do processo de gelatinização.

3.4.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros das amostras de amido não modificado, Capsul[®], amido modificado na primeira, segunda e terceira réplica da reação se encontram na Figura 22. O pico em 3381 cm^{-1} e o pico em 2929 cm^{-1} são característicos dos grupamentos hidroxila e das ligações C-H da glicose respectivamente (Luo et al, 2009). A absorção a 1644 cm^{-1} é devido à água residual ligada. Comparado com o amido não modificado, o amido OSA deveria apresentar duas novas faixas de absorção, em 1726 e em 1572 cm^{-1} , correspondentes à vibração de um grupamento éster e de um grupamento carboxílico (Zhang et al., 2011). Pela figura, é possível ver o pico a 1726 cm^{-1} para o Capsul[®], mas não claramente para os amidos modificados (primeira, segunda e terceira réplica). Pelo fato do pico a 1644 cm^{-1} ser largo, é possível que ele esteja abrangendo esse outro pico.

No caso do pico em 1572 cm^{-1} , não é possível identificá-lo claramente em nenhum dos amidos modificados nem no Capsul[®], porém é possível ver uma banda diferente da do amido não modificado, indicando a presença do grupamento carboxílico.

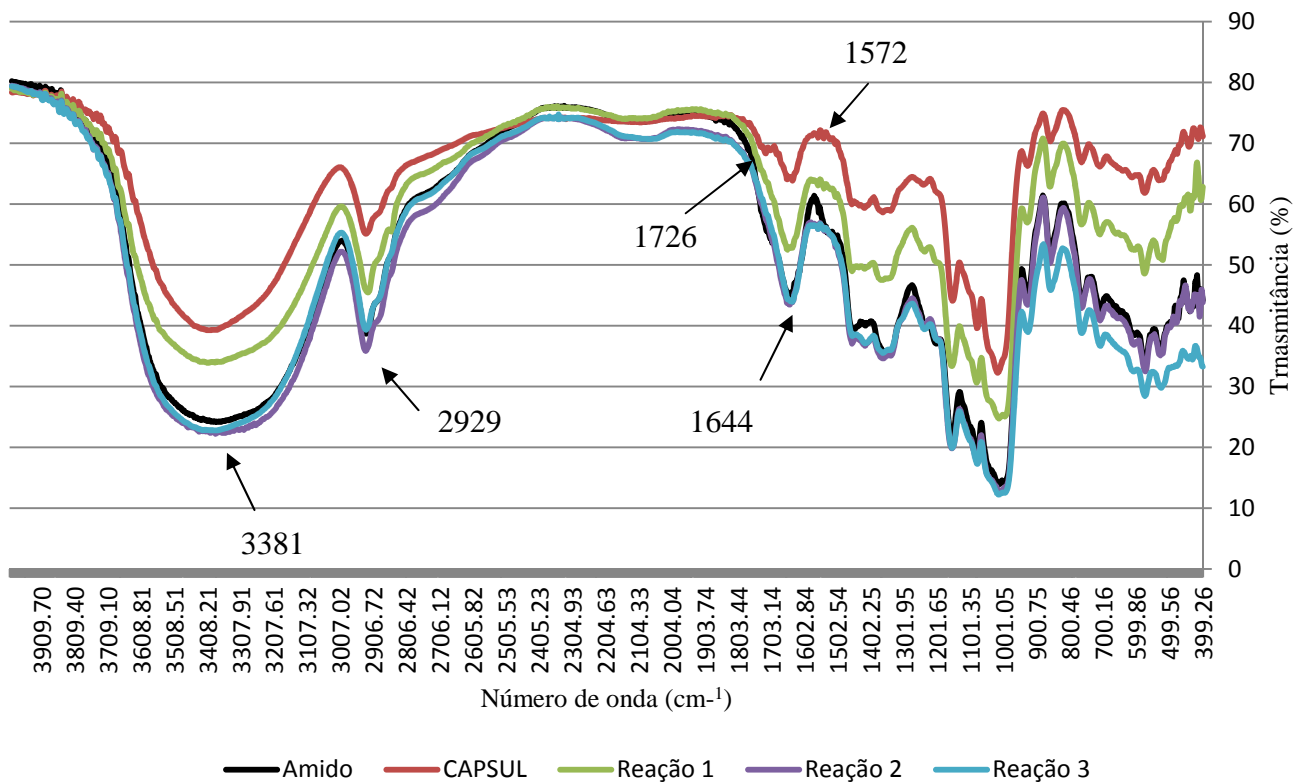


Figura 22 - Espectro de infravermelho

CONCLUSÕES

As extrações de amido realizadas apresentaram um rendimento de aproximadamente 40% em peso, com um grau de pureza superior a 90%. Para que o processo seja mais eficiente, é necessário desenvolver um método de extração que forneça um rendimento maior, porém mantendo o grau de pureza elevado. Pode ser possível obter esse resultado partindo de grânulos de farinha da amêndoa menores ou deixando mais tempo no liquidificador.

As três reações com o OSA apresentaram um alto grau de substituição. A distribuição de tamanho de partícula e a microscopia eletrônica mostraram que os grânulos de amido modificados e não modificados estão em aglomerados, mas que eles possuem tamanhos entre 10 e 20 μ m. A difração de raios X mostrou que a cristalinidade dos grânulos de amido foi pouco alterada com a modificação, o que é um indício de que a reação ocorre nas regiões amorfas dos grânulos.

As análises térmicas também mostraram que as propriedades térmicas do amido não foram influenciadas pela reação de esterificação. As temperaturas de degradação foram praticamente iguais e o evento de gelatinização também. Esses resultados foram similares aos encontrados na literatura para outros tipos de manga. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier não mostrou claramente os dois picos correspondentes à esterificação do amido. Mais estudos são necessários para se entender o motivo.

O presente trabalho teve como objetivo o estudo e a comparação das características do amido modificado extraído da amêndoa da manga e do seu amido nativo. Apesar dos resultados das caracterizações terem sido similares, a literatura aponta o amido OSA como o mais indicado para a produção de filmes plásticos devido ao seu caráter anfifílico.

SUGESTÕES

A partir do trabalho feito, é possível sugerir melhorias nos processos e estudos realizados para se obter um processo mais eficiente e resultados melhores. Primeiramente, uma maior eficiência na extração é necessária para se chegar mais perto da composição geral de amido da amêndoa da manga. É possível que ao deixar a mistura da farinha da amêndoa da manga com a solução de NaHSO_3 mais tempo no liquidificador seja possível extrair uma maior quantidade de amido.

A distribuição de tamanho de partícula apresentou um resultado com uma faixa de tamanho ampla. Algumas fontes bibliográficas peneiram o amido antes de realizar essa análise, para se obter resultados mais precisos e sem a interferência de aglomerados. A calorimetria diferencial de varredura mostrou eventos térmicos desconhecidos, sendo necessário um maior entendimento sobre eles. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier não mostrou claramente um pico correspondente a um grupamento após a modificação. Mais estudos sobre a banda de absorção desse grupamento são necessários para compreender o motivo.

Por fim, deixo a sugestão de gerar o polímero deste amido e estudar suas propriedades.

REFERÊNCIAS

- Bastos, V. D. (2007). Biopolímeros e polímeros de matérias-primas renováveis alternativos aos petroquímicos. *Revista do BNDES* v.14, n. 28, p. 201-234.
- Beninca, C. (2008). Empregos de técnicas termoanalíticas na análise de amidos nativos e quimicamente modificados de diferentes fontes botânicas. Dissertação de mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa.
- Brito G. F., Agrawal P., Araújo E. M., Mélo T. J. A. (2011). Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.6.2, p. 127-139.
- Cereda, M. P., Tecnologia para extração de amido de papas. Disponível em: <<http://www.slideshare.net/jalonso24/tecnologia-para-extrao-de-amido-de-papas>>. Acessado em: 20/05/2013.
- Chunk, H-J., Lee, E-J., Lim, S-T. (2002). Comparison in glass transition and enthalpy relaxation between native and gelatinized rice starches. *Carbohydrate Polymers*, 48, 287-298.
- Crossman, M. C., Rosie, J. A., & Solarek, D. B. inventors. (2004). Compositions for controlled release. National Starch and Chemical Investment Holding Corporation. USPTO, US 2004/6723683 B2.
- Damodaran, S., Parkin, K. L., Fennema, O. R. (2010). *Química de Alimentos de Fennema* - Editora Artmed, 4ª Ed.
- Daniel, J.R., Whistler, R.L., Röper, H. (2000) Starch. In: *Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry* 2007. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA DOI:10.1002/14356007.a25_001.
- Borges, A. L., Nascimento, A. S., Matos, A. P., Cardoso, C. E. L., Almeida, C. O., Coelho, E. F. Souza, F. V. D., Santos Filho, H. P., Serejo, J. A. S., Scanavaca Júnior, L., Castro Neto, M. T., Santana, M. A., Pereira, M. E. C., Fonseca, N., Godoy, R., C. B. (2005). 500 perguntas e respostas: Manga. 1ª Edição. Editora Embrapa.

- Enzweiler, J. (2010). Espectroscopia de Fluorescência de Raios X. Disponível em: <http://www.quimica.ufpr.br/nunesgg/CQ027/CQ027_trabalho/Fluorec%Eancia%20de%20Raios%20-%20X.pdf>. Acessado em: 03/05/2013.
- European Bioplastics, Bioplastics Fact Sheet. (2012). Disponível em: <http://en.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2011/04/fs/Bioplastics_eng.pdf>. Acessado em: 06/03/2013.
- Fontes, E. A. F. (2002). Cinética de alterações químicas e sensoriais em néctar de manga (*Mangifera indica* L. var. Ubá) durante tratamento térmico. Dissertação de doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations - FAOSTAT Download Data. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/home/index.html#DOWNLOAD>>. Acessado em: 02/03/2013.
- Garg, N., Tandon, D. K. (1997). Amylase activity of *A. oryzae* grown on mango kernel after certain pretreatments and aeration. *Indian Food Packer*, 51(5), 26–29.
- Han, J., Lim, S. (2012). Effect of γ -irradiation on pasting and emulsification properties of octenyl succinylated rice starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 90, p. 1480 - 1485.
- Hoffmann-Ribani, R.; Huber, L. S.; Rodriguez-Amaya, D.B. Flavonols in fresh and processed brazilian fruits. *J. Food Compos. Anal.*, v. 22, p. 263-268, 2009.
- Hoover, R. (2001). Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate Polymers*, v. 45, p. 253-267.
- Huber, K., Queiroz, J. H., Moreira, A. V. B., Ribeiro, S. M. R. (2012). Chemical characterization of Agricultural by-products from mango ubá (*Mangifera indica* L.): a perspective for obtaining natural antioxidants. *Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial*, v. 06, n. 01, p. 640-654.
- Hui, R., Qi-He, C., Ming-Liang, F., Qiong, X., Guo-Qing, H. (2009). Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified potato starch. *Food Chemistry*, v. 114, p. 81-86.
- Kaur, M., Singh, N., Sandhu, K. S., Guraya, H. S. (2004). Physicochemical, morphological, thermal, and rheological properties of starches separated from kernels of some Indian mango cultivars (*Mangifera indica* L.). *Food Chemistry*, v. 85, p. 131-140.

- Kweon, D. K., Choi, J. K., Kim, E. K., Lim, S. T. (2001). Adsorption of divalent metal ions by succinylated and oxidized corn starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 46, p. 171-177.
- Lancellotti, A. (2010). *Bioplastics in Brazil: beyond the green speech*. Frost&Sullivan.
- Lehninger, A.; Nelson, D.L; Cox, M. M. (2006). *Princípios de bioquímica*, 4º ed. Editora Sarvier, São Paulo, Brasil, p: 233-234.
- Lima, J. R. F. (2013) Exportações de manga produzida no Submédio do Vale do São Francisco no período de 2003-2012. 154 Comunicado Técnico on line. Disponível em : <http://www.cpsa.embrapa.br:8080/public_eletronica/downloads/COT154.pdf>.
Acessado em: 18/09/2013
- Luo, F-X., Qiang, H., Fu, X., Zhang, L-X., Yu, S-J. (2009) Preparation and characterization of crosslinked waxy potato starch. *Food Chemistry*, v. 115, p. 563-568.
- Maia, L. H.; Porte, A., De Souza, V. F. (2000). Filmes comestíveis: aspectos gerais, propriedades de barreira a umidade e oxigênio. *B. Ceppa*, v. 18, n.1, p. 105-128, 2000.
NNFCC, Starch Factsheet. Disponível em:
<<http://www.nationalstemcentre.org.uk/dl/8677e474c315e022ec9c9a44f8745a7499b8871f/14774-Starch.pdf>>. Acessado em: 04/03/2013.
- Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz - Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos. (2005) IVª edição, S.P., p. 1018.
- Official Methods of Analysis of AOAC International (Supplement - 1996) 16th Edition. Edited by Patricia Cunniff, Published AOAC International, 1995.
- Pradella, J. G. C. (2006). Biopolímeros e intermediários químicos. Relatório técnico n. 84396-205. Centro de Tecnologia de Processos e Produtos. Laboratório de Biotecnologia Industrial – LBI/CTPP.
- Ribeiro, S. M. R. (2006). Caracterização e Avaliação do potencial antioxidante de mangas (*Mangifera indica L.*) cultivadas no estado de Minas Gerais. Tese de doutorado, Universidade Federal de Viçosa.
- Rosa, M. F., Souza Filho, M. S. M., Figueiredo, M. C. B., Morais, J. P. S., Santaella, S. T., Leitão, R. C. (2011). II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA. Volume I – Palestras, Página 98. Disponível em: <<http://www.sbera.org.br/2sigera/obras/p12.pdf>>. Acessado em: 02/03/2012.

- Ruan, H., Chen, Q., Fu, M., Xu, Q., He, G. (2009). Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified potato starch. *Food Chemistry*, 114, 81-86.
- Schieber, A., Stintzing, F. C., Carle, R. (2001). By-products of plant food processing as a source of functional compounds - recent developments. *Trends in Food Science & Technology*, 12, 401-413.
- Shen, L., Haufe, J., Patel, M. K. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics - PRO-BIP 2009 Final report.
- Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Sodhi, N. S., Gill, B. S. (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry* 81, 219–231.
- Song, X., He, G., Ruan, H., Chen, Q. (2006). Preparation and Properties of Octenyl Succinic Anhydride Modified Early Indica Rice Starch. *Starch/Stärke* v. 58, p. 109–117.
- Sweedmana, M. C., Tizzotti, M. J., Schaferb, C., Gilberta, R. G. (2013). Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: a review. *Carbohydrate polymers*, 92, 905-920.
- Syrris. FTIR - Análise de Processo em Tempo Real. Disponível em: <<http://www.syrris.com.br/aplicacoes/quimica-de-processo/ft-ir-analise>>. Acessado em: 06/08/2013.
- Vieira, P. A. F., Queiroz, J. H., Vieira, B. C., Mentos, F., Q., Barbosa, A., A., Muller, E., S., Sant'Ana, R. C. O., Moraes, G. H. K. (2009). Caracterização química do resíduo do processamento agroindustrial da manga (*Mangifera indica L.*) Var. ubá. *Alim. Nutr.*, v. 20, n. 4, p. 617-623.
- Xie, Y., Zhou, H., Liang, X., He, B., Han, X. (2010). Study on the morphology, particle size and thermal properties of vitamin A microencapsulated by starch octenylsuccinate. *Agricultural Sciences in China*, 9 (7), 1058-1064.