

Universidade Estadual de Goiás  
Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas  
Mestrado Stricto Sensu em Engenharia Agrícola

**FOSFATAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DA  
SEMENTE DE *Swartzia burchelli***

Alline Emannuele Chaves Ribeiro

ANÁPOLIS – GO  
FEVEREIRO, 2014

**FOSFATAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DA  
SEMENTE DE *Swartzia burchelli***

**ALLINE EMANNUELE CHAVES RIBEIRO**

Orientador: PROF. DR. DIEGO PALMIRO RAMIREZ ASCHERI

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Goiás – UEG, Unidade de Ciências Exatas e Tecnológicas de Anápolis como parte das exigências do programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Agrícola, Engenharia de Sistemas Agroindustriais, para obtenção do título de MESTRE.

**Anápolis**

Goiás

2014

Ribeiro, Aline Emannuele Chaves.

Fosfatação e caracterização do amido da semente de *Swartzia burchelli* / Aline Emannuele Chaves Ribeiro. – 2014.  
67 f.il.

Orientador: Prof. Dr. Diego Palmiro Ramirez Ascheri.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás,  
Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, 2014.

Bibliografia.

1. *Swartzia burchelli*. 2. Tecnologia de amidos. 3. Frutos do cerrado. 4. Fosfatação. 5. Ácido Tripolifosfato de Sódio.

FOSFATAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DA SEMENTE DE  
*SWATZIA BURCHELLI*

Por

Aline Emannuele Chaves Ribeiro

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE  
EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

Aprovada em: 13/02/2014



Prof. Dr. Diego Palmiro Ramirez Ascheri  
Orientador  
UEG / UnUCET



Prof. Dr. André José de Campos  
Membro  
UEG / UnUCET



Prof. Dr. Eduardo Ramirez Asquieri  
Membro  
UEG / FARMÁCIA

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais, José Humberto e Vilma, pelo incentivo, apoio, amor e dedicação.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, pela força concedida. Também aos meus pais, Vilma e José Humberto, pelo amor, incentivo e amparo; aos meus familiares e amigos, pelo constante carinho. Minha gratidão ao meu orientador, Diego Palmiro Ramirez Ascheri, pela orientação; aos professores, pelos conhecimentos transmitidos; aos colegas de mestrado e ao meu orientando Luiz Miguel, pela ajuda e amizade; ao professor André José pela confiança e dedicação; à CAPES e à FAPEG, pelo apoio financeiro e auxílio com materiais e reagentes; aos técnicos do Laboratório de Secagem e Armazenamento, por toda atenção prestada; à secretária do programa, Eliete, pela ajuda e atenção; aos integrantes da coordenação do programa, pelo companheirismo e apoio; e à Embrapa-CTAA/RJ, pelo auxílio na realização da pesquisa, em especial, ao Dr. Ascheri, Dra Cristina, Dr. Carlos, Juan, Jorge e Sr. Chico. Ficam aqui registrados os meus mais sinceros agradecimentos a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para mais essa conquista.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ABREVIATURA.....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>ix</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xi</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 <i>Swartzia burchelli</i>.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2 Amido.....</b>	<b>4</b>
2.2.1 Propriedades tecnológicas do amido.....	10
2.2.1.1 Gelatinização.....	10
2.2.1.2 Retrogradação.....	11
2.2.1.3 Propriedades de pasta.....	12
2.2.1.4 Índice de solubilidade em água e Índice de absorção de água.....	14
<b>2.3 Amido modificado.....</b>	<b>15</b>
<b>2.4 Legislação brasileira para amidos modificados.....</b>	<b>17</b>
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>19</b>
<b>3.1 Obtenção dos frutos e extração do amido da semente de <i>Swartzia burchelli</i>, rendimento da extração do amido.....</b>	<b>19</b>
<b>3.2 Planejamento experimental e modificação do amido.....</b>	<b>19</b>
<b>3.3 Caracterização dos amidos nativo e fosfatados da semente da <i>Swartzia burchelli</i>.....</b>	<b>21</b>
3.3.1 Composição química.....	21
3.3.2 Determinação dos teores de fósforo.....	21
3.3.3 Microscopia óptica.....	21
3.3.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	22



3.3.5 Difração de raio-X.....	22
3.3.6 Viscosidade de pasta.....	22
3.3.7 Índice de solubilidade em água e índice de absorção de água.....	23
<b>3.4 Análise Estatística.....</b>	<b>23</b>
<b>4.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>25</b>
<b>5.CONCLUSÕES.....</b>	<b>36</b>
<b>6.REFERÊNCIAS.....</b>	<b>37</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>50</b>

**LISTA DE ABREVIATURAS**

- AFSB – Amido fosfatado da semente de *Swartzia burchelli*  
ANSB – Amido nativo da semente de *Swartzia burchelli*  
ANOVA – Análise de Variância  
ATPS – Ácido Tripofosfato de sódio  
BD – Quebra de viscosidade  
cP - centipoise  
FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier  
GS – Grau de substituição  
ISA – Índice de solubilidade em água  
IAA – Índice de absorção em água  
P(%) – Teor de fósforo  
 $R^2_{adj}$  – Coeficiente de determinação para o modelo matemático (ajustado)  
*RVA – Rapid Visco Analyser*  
SB – Retrogradação  
TP – Temperatura de pasta  
VMAX – Viscosidade Máxima

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1:** Foto da árvore da Banha-de-galinha.

**Figura 2:** Foto do fruto da *Swartzia burchelli*: (a) fruto com casca; (b) polpa do fruto e (c) semente do fruto.

**Figura 3:** Representação do grânulo de amido.

**Figura 4:** Estrutura da amilose.

**Figura 5:** Estrutura da amilopectina.

**Figura 6:** Empacotamento cristalino das hélices duplas no tipo A e no tipo B e projeção da estrutura no plano.

**Figura 7:** Perfil de viscosidade obtido em *Rapid Visco Analyser* apresentando os parâmetros comumente medidos e viscosidade em RVU.

**Figura 8:** Representação das ligações cruzadas no grânulo de amido e na estrutura (A): efeito sobre o grânulo de amido; (B) localização das ligações sobre o amido gelificado.

**Figura 9:** Variação dos teores de cinzas (A) e fósforo (B) em função da concentração de ácido tripolifosfato de sódio (ATPS) e tempos de reacional, de amidos fosfatados de *S. burchelli*.

**Figura 10:** Variação dos espectros de FTIR (A) e de Raios-X (B) em função da concentração de ácido tripolifosfato de sódio (ATPS) e tempos de reacional, de amidos fosfatados de *S. burchelli*. Amidos fosfatados com: a) nativo, b) 3% e 30 min, c) 3% e 50 min, d) 7% e 30 min, e) 7% e 50 min, f) 5% e 40 min de ATPS e tempo reacional, respectivamente.

**Figura 11:** A) Cristalinidade, B) comprimento e C) largura dos grânulos de amidos nativo e fosfatados de *Swartzia burchelli* em função da concentração de ácido tripolifosfato de sódio (ATPS) em diferentes tempos de esterificação.

**Figura 12:** Microfotografias dos grânulos de amidos nativo e fosfatados de *Swartzia burchelli* em função da concentração de ácido tripolifosfato de sódio em diferentes tempos de esterificação com aumento de 100x. A) Nativo. B) 3%, 30 min. C) 3%, 50min. D) 7%, 30 min. E) 7%, 50 min. F) 5%, 30 min.

**Figura 13:** Propriedades de pasta dos amidos nativo e fosfatados de *Swartzia burchelli* em função da concentração de ácido tripolifosfato de sódio (ATPS) em diferentes tempos de esterificação. A) Viscosidade máxima ( $V_{max}$ ), B) quebra de viscosidade e C) tendência à retrogradação.

**Figura 14:** A) Índice de solubilidade em água (ISA) e B) Índice de absorção de água (IAA) de amidos fosfatados de *Swartzia burchelli* em função da concentração de ácido tripolifosfato de sódio (ATPS) em diferentes tempos de esterificação.

## RESUMO

Uma grande diversidade de espécies nativas do Cerrado tem sido explorada de forma predatória, o que torna necessário o uso consciente dos recursos disponíveis nesta região. A *Swartzia burchelli*, da família Leguminosae, popularmente conhecida como banha-de-galinha, ocorre no bioma do Cerrado brasileiro. Suas sementes podem ser aproveitadas para a extração do amido, e este usado como alternativa para a substituição parcial dos amidos convencionais (de milho, batata, mandioca, por exemplo). Entretanto, surge a necessidade de melhorar suas características tecnológicas modificando-o quimicamente, resultando na alteração das propriedades físico-químicas e funcionais de aplicação industrial específica. Dessa forma, visando estabelecer indicativos sobre o aproveitamento das sementes da *S. burchelli*, o presente trabalho teve por objetivo fosfatar e analisar as características físicas, físico-químicas e químicas dos amidos nativo e modificados. Os frutos foram colhidos no Cerrado goiano e suas sementes foram submetidas ao processo de extração do amido. O experimento foi conduzido por um delineamento composto central ao acaso em esquema fatorial  $2^2$  com três pontos centrais e quatro axiais. As variáveis independentes foram: concentração de ácido tripolifosfato de sódio, ATPS, (3, 5 e 7%) e tempo de esterificação (30, 40 e 50 min). Os amidos nativo e modificados foram caracterizados quanto à composição química teores de fósforo e cinzas, grau de cristalinidade e difração de raios-x, espectroscopia na região do infravermelho, forma e tamanho, temperatura e viscosidade de pasta, índice de solubilidade em água e índice de absorção de água. Aplicou-se a análise de variância (ANOVA), ao nível de 5% de probabilidade, e aplicou-se modelo polinomial de segunda ordem para estabelecer uma equação preditiva dos dados experimentais. A resposta para a adequação do modelo polinomial foi testada por meio do coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{aj}$ ) a fim de quantificar a proporção da variação explicada. Foi realizada correlação de Pearson ( $r$ ), à 5% de probabilidade. Diferentes tamanhos, graus de cristalinidade, perfis de gelatinização e empastamento, solubilidades em água e absorção de água foram observados, devido à natureza do amido *in natura* ou pelo processo de esterificação. O amido fosfatado com 5% de ATPS e 40 min de tempo de esterificação apresentou menor retrogradação e quebra de viscosidade, e maior transmitância; e o amido fosfatado com 7% de ATPS e 50 minutos de tempo de esterificação o que apresentou maior teor de cinzas e fósforo, grau de cristalinidade, maiores dimensões e maior temperatura de pasta.

**Palavras-chave:** *Swartzia burchelli*, tecnologia de amidos, frutos do cerrado.

## ABSTRACT

A great diversity of native species of the Cerrado has been explored in a predatory manner, necessitating the conscious use of available resources in this region. The *Swartzia burchelli*, the Leguminosae family, popularly known as lard - of - chicken occurs in the Brazilian Cerrado biome. Its seeds can be exploited for the extraction of starch, and used this as an alternative to the partial replacement of conventional starches (corn, potato, cassava, for example). However, there is a need to improve their technological characteristics modifying it chemically, resulting in the alteration of the physico-chemical and functional properties of specific industrial application. Thus, to establish indicative of the use of the seeds of *S. burchelli*, the present work was phosphating goal and analyze the physical, chemical and physico-chemical characteristics of native and modified starches. The fruits were harvested in Goiás Cerrado and its seeds were subjected to starch extraction process. The experiment was conducted by a central composite design randomized in a factorial  $2^2$  with three central points and four axial. The independent variables were the concentrations of sodium tripolyphosphate, ATPS (3, 5, and 7%), and time of esterification (30, 40, and 50 min) acid. The native and modified starches were characterized for chemical composition contents of phosphorus and ash, degree of crystallinity and x-ray diffraction, infrared spectroscopy, shape and size, temperature and viscosity of pulp, index and water solubility index water absorption. Was applied to the analysis of variance (ANOVA) at 5% probability, and applied to a second order polynomial model to establish a predictive equation of the experimental data. The answer to the adequacy of the polynomial model was tested using the adjusted coefficient of determination ( $R^2_{aj}$ ) to quantify the proportion of variation explained. Pearson correlation ( $r$ ) was performed at 5% probability. Different size, degree of crystallinity, gelatinisation and pasting profiles, water solubility and water absorption were observed due to the nature of the starch raw or by esterification process. The phosphate starch with 5% of ATPS and 40 min time esterification showed lower retrogradation and viscosity breakdown and higher transmittance, and phosphate starch with 7% of ATPS and 50 minutes of time of esterification had the highest ash content and phosphorus degree of crystallinity, larger and higher temperature folder.

**Keywords:** *Swartzia burchelli*, technology starches, fruits of the Cerrado.

## 1. INTRODUÇÃO

Além de encontrar-se abundantemente na natureza, ser de baixo custo, renovável e biodegradável, o amido é um biopolímero muito importante na agroindústria. Amidos convencionais de milho e mandioca são utilizados, por exemplo, na produção de biocombustíveis (MOJOVIĆ et al., 2006; LATNER et al., 2006; PRIELER e FISCHER, 2009), plásticos biodegradáveis de coberturas do solo de cultivo (KASIRAJAN e NGOUAJIO, 2012), filmes e coberturas biodegradáveis para frutas e sementes (BOURTOOM, 2008; DHANAPAL et al. 2012). Na indústria de alimentos, entre outras funções, são utilizados para conferir textura, proteger os alimentos durante o processamento e também como espessante (ASCHERI et al., 2010).

No entanto, a utilização desses amidos convencionais na produção de gêneros não alimentícios acaba encarecendo-os e gerando competição com caráter alimentar. Por isso, surge a necessidade da identificação de novas fontes de amido que possam substituir parcialmente esses tipos de matérias-primas.

A *Swartzia burchelli*, leguminosa do Cerrado brasileiro, popularmente chamada de banha-de-galinha, pacová de macaco, jacarandá-banana, jacarandá-de-sangue e banana-de-papagaio. (MANSANO, 2002), apresenta frutos com sementes grandes contendo amido (BARBOSA, 2011). A modificação química desse amido ainda não foi estudada que, conforme suas propriedades, também pode suprir parte da demanda mundial de amido. A produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo desenvolvida com o objetivo de superar limitações tecnológicas de novos amidos, aumentando, assim, a utilidade deste polímero nas diversas aplicações agroindustriais.

As propriedades físico-químicas e funcionais dos amidos são influenciadas pela fonte botânica que o originou (SINGH et al., 2003, SRICHUWONG et al., 2005, XIAO et al., 2011), e a estruturas granular e molecular (SINGH et al., 2003, LINDEBOOM et al., 2004). As propriedades mais importantes são a forma e tamanho dos grânulos, transparência e opacidade, gelatinização e retrogradação, solubilidade, inchamento, absorção em água, e comportamento reológico de suas pastas e géis moleculares (SINGH et al., 2003, SRICHUWONG et al., 2005, HERNÁNDEZ-MEDINA et al., 2008).

Amidos com grânulos pequenos (2,0 µm) podem ser usados como substitutos de gordura devido ao tamanho ser semelhante ao dos lipídeos (LEONEL, 2007). As pastas se tornam mais opacas quanto maior o teor de amilose nos grânulos de amido (CEREDA, 2001).

A amilopectina contribui para o inchamento do grânulo, enquanto a amilose e os lipídios o inibem (TESTER e MORRISON, 1990). A estrutura cristalina depende do tipo e grau de associação intermolecular existente entre a amilose e a amilopectina (SINGH et al., 2003). Essa estrutura é destruído gradual e irreversivelmente durante o processo de gelatinização (HERNÁNDEZ-MEDINA et al., 2008), por isso, a temperatura de gelatinização é característica para cada tipo de amido e depende fundamentalmente da transição vítrea da fração amorfa do amido.

A viscosidade é uma das propriedades mais importantes dos amidos. A curva de viscosidade representa o seu comportamento durante o aquecimento e permite avaliar as características da pasta formada devido às modificações estruturais das moléculas de amido e a tendência a retrogradação durante o resfriamento (SEBIO, 1996). É importante lembrar que amidos de diferentes fontes botânicas retrogradam em diferentes valores de temperatura (CEREDA et al., 2001).

A modificação física ou química do amido também altera suas propriedades. A acidificação com tripolifosfato de sódio (ATPS), um dos tipos de modificação química mais utilizada em amidos por ser um processo simples e barato, produz pastas com boa claridade (BATISTA et al., 2010). Autores como Noda et al. (2007); Limberger et al. (2008); Batista et al. (2010), Pereira e Ascheri (2010) deram especial atenção à modificação de amidos por fosfatação, registrando bons resultados em suas propriedades físicas, físico-químicas e reológicas.

Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo modificar quimicamente o amido com ácido tripolifosfato de sódio em diferentes concentrações e tempos reacionais, analisar as características físicas, físico-químicas e químicas dos amidos nativo e modificados, visando estabelecer indicativos de sua qualidade e utilidade tecnológica e fornecer informações sobre o aproveitamento desse amido.



## 2. REVISÃO E LITERATURA

### 2.1 *Swartzia burchelli*

A *Swartzia Burchelli*, popularmente conhecida como banha-de-galinha, é de ocorrência nas áreas do Cerrado, e também chamada por pacová-de-macaco, jacarandá-banana, jacarandá-de-sangue e banana-de-papagaio, é da família Leguminosae e possui efetiva atividade antioxidante. A árvore da *Swartzia Burchelli* (Figura 1) tem cerca de 6 a 8 m de altura; com folhas alternas e compostas de aproximadamente 8 a 12 cm; flores brancas com uma só pétala, dispostas em racemos densos; com frutos notáveis por serem grandes, do tamanho de uma manga comum (LORENZI, 2002; REYES, 2003; ROESLER et al, 2007).



Figura 1: Foto da árvore da Banha-de-galinha. Fonte: CARNEIRO, 2011.

Os frutos da *Swartzia Burchelli* (Figura 2) são de cor amarelo/laranja, pouco achatados e de casca resistente; possuem sementes grandes, com arilos de polpa abundante e succulenta. A *S. burchelli* tem, em média, sete sementes por fruto, cujas medem, aproximadamente, 2,7 e 2,1 cm de comprimento e largura, respectivamente. Apesar da polpa ser consumida pelas populações nativas da região, ainda se tem poucos relatos do aproveitamento consciente do fruto (REYES, 2003; ROESLER et al., 2007; BARBOSA, 2011).

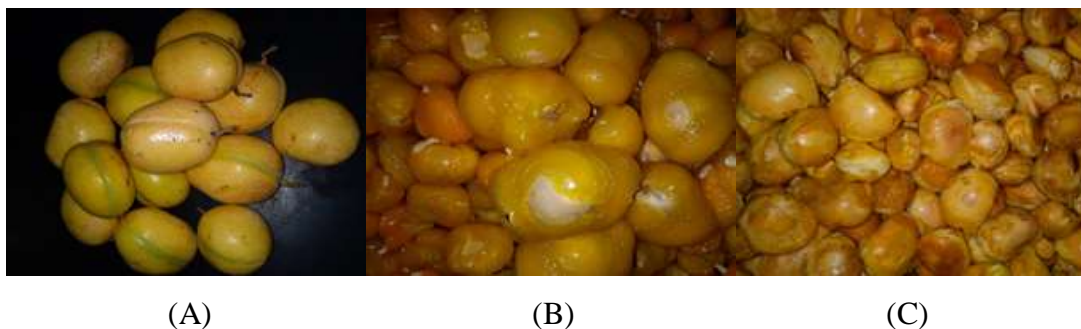


Figura 2: Foto do fruto da *Swartzia burchelli*: (A) fruto com casca; (B) polpa do fruto e (C) semente do fruto. Fonte: Arquivo pessoal, 2012.

A importância da investigação adicional sobre aspectos fitoquímicos e/ou farmacológicos de espécies nativas do Cerrado podem ser evidenciadas em estudos realizados em folhas, caules e raízes de plantas do gênero *Swartzia* sobre a presença de isoflavonóides, saponinas, triterpênicos e diterpenos aromáticos; com caráter antimicrobiano, antifúngico, moluscicida e citotóxico (MARQUI et al., 2008).

## 2.2 Amido

O amido é responsável por grande parte dos produtos processados na indústria e constitui a fonte mais importante de carboidratos na alimentação humana, cerca de 80-90% de todos os polissacarídeos da dieta. Na maioria das vezes, o amido obtido a partir de grãos de milho, trigo, arroz e raízes, podem ser utilizados para diversos fins, principalmente no setor de indústrias de alimentos (EERLINGEN e DELCOUR, 1995; FRANCO et al., 2002; LOBO e SILVA, 2003). Sendo assim, é cada vez mais interessante para o setor industrial que se tenha amidos que consigam atender as exigências dos consumidores. Por este fato, nos últimos anos tem se intensificado as pesquisas em torno de novas fontes amiláceas.

O amido é um polímero natural disponível em abundância na natureza — competindo, em quantidade, somente com a celulose — é a maior reserva de energia de todas as plantas; sendo encontrado em sementes, raízes e tubérculos. O amido é, de todos os polissacarídeos, o único presente nos tecidos vegetais em pequenas unidades individuais denominadas de grânulos. Os grânulos (Figura 3) apresentam uma fissura denominada hilo, que é o ponto de nucleação em torno do qual o grânulo se desenvolve (BENINCA, 2008). Estes grânulos são sintetizados nas células de cada planta e adquirem tamanhos e formas prescritos pelo sistema biossintético e pelas condições físicas do contorno do tecido das plantas. O tamanho e forma do grânulo terão variações de uma planta para outra, portanto, serão determinados de acordo

com cada perfil botânico. No entanto, todos os grânulos possuem um hilo que constitui o centro de nucleação ao redor do qual se desenvolve o grânulo (FENIMAN, 2004).

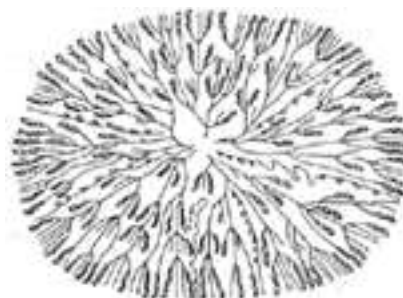


Figura 3: Representação do grânulo de amido. Fonte: FENIMAN, 2004.

Os grânulos de amido diferem entre si na forma, tamanho e outras características estruturais e tecnológicas de acordo com a fonte botânica. As informações sobre o tamanho de grânulos de amido disponíveis na literatura podem ser bem aproveitadas para estabelecer a variabilidade do tamanho dos grânulos de cada espécie botânica (FRANCO et al., 2002). A forma dos grânulos varia bastante do esférico ao poliédrico. Segundo Tester et al. (2006), geralmente o tamanho do grânulo de amido é na faixa de 1 a 100  $\mu\text{m}$ .

O tamanho e a forma dos grânulos de amido são fatores importantes para a determinação do seu uso potencial. Amidos com pequenas diferenças entre o maior e menor diâmetro, que apresentam formato mais regular são desejáveis para a fabricação de papéis químicos, como os usados para cópias e fax (LEONEL et al., 2004, SANTIN, 2000).

O tamanho do grânulo está relacionado com a velocidade de decantação durante os processos industriais, sendo que os grânulos com diâmetros mais homogêneos influem na biodegradabilidade dos amidos contidos em plásticos. Os grânulos de maior tamanho têm sido evitados em produtos comestíveis, como molhos e sobremesas lácteas, que exigem uma sensação de maciez na boca. Já os grânulos menores podem ser usados como substitutos de gordura devido ao tamanho semelhante ao dos micélios de lipídeos (OLIVEIRA, 2007).

Os grânulos de amido são estruturas semi-cristalinas compostas de macromoléculas arranjadas na direção radial. Quando as moléculas lineares (amilose) e ramificadas (amilopectina) estão associadas paralelamente, suas cadeias são mantidas juntas por ligações de hidrogênio, o que resulta no aparecimento de regiões cristalinas (BARROS, 1984). Para que as macromoléculas formem cristais é preciso que exista um alto nível de organização molecular. Embora as regiões cristalinas ajam como reforçadoras da estrutura do amido, o excesso de cristalinidade pode resultar na fragilidade (NETO, 2003).

Segundo Feniman (2004), o amido é um homopolissacarídeo, estruturalmente, formado por cadeias de amilose e amilopectina. A funcionalidade dos amidos está diretamente relacionada à organização física destas dentro da estrutura granular. A biossíntese do amido acontece no amiloplasto, organela subcelular especializada que possui uma membrana lipoprotéica limitante e enzimas que catalisam a amilose e a amilopectina. A biossíntese do amido tem como material inicial a sacarose, que é transportada dos tecidos fotossintéticos da planta em desenvolvimento para os órgãos de armazenamento. O desenvolvimento do grânulo dentro do amiloplasto ocupa uma proporção crescente do volume até seu total desenvolvimento, dessa forma, o volume interno é completamente ocupado pelo amido (FENIMAN, 2004).

A amilose é um polímero quase que completamente linear e composto de ligações  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4) de D-glucopiranosose (Figura 4). Porém, podem ocorrer algumas ramificações com ligações  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6), em 0,3 a 0,5% do total de ligações na molécula. A amilose possui peso molecular de  $10^5$  a  $10^6$  e número de resíduos de glicose que varia de 500 a 5000 por molécula (FENIMAN, 2004).

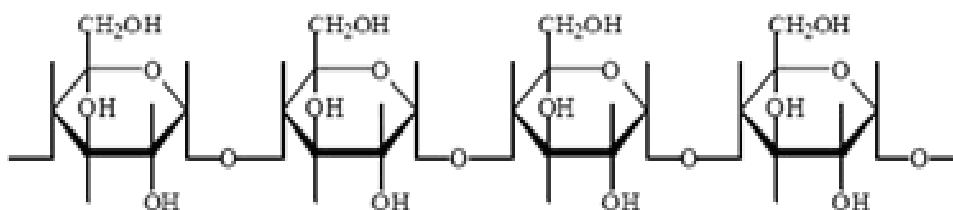


Figura 4: Estrutura da amilose. Fonte: FENIMAN, 2004.

A habilidade que a amilose possui de formar gel depois do grânulo de amido ter sido cozido, isto é, gelatinizado, se torna mais evidente naqueles amidos cujos teores de amilose são maiores. Amido de milho, trigo e arroz, por exemplo, são usualmente considerados amidos gelatinizantes. A formação do gel ocorre, principalmente, por retrogradação (reassociação) dos polímeros de amido solubizados depois de cozidos e acontece rapidamente com polímeros de cadeia linear (MUNHOZ et al., 2004).

Durante o aquecimento do grânulo de amido em meio aquoso, parte da amilose de menos peso molecular poderá passar à solução, tendo, portanto, um sistema em que não há mais água livre, pois esta se ligará totalmente às cadeias de amilose e amilopectina, ou presa nos espaços entre os grânulos (BOBBIO e BOBBIO, 1992).

A amilopectina se desenvolve quando há a condensação enzimática entre duas unidades da molécula de glicose que ocorre nos carbonos 1 e 6. Juntamente com as predominantes ligações 1→4, essa ligação ocasional resulta em uma ramificação e na formação de uma molécula (muito maior em tamanho do que a amilose) constituída por cadeias lineares de 20 a 25 unidades de glicose (MUCCILO, 2009).

Segundo Zambrano e Camargo (2001), a amilopectina é como uma molécula grande e altamente ramificada. As moléculas de amido desenvolvem-se a partir de uma única unidade de D – glucopiranosil que, adicionadas sequencialmente e doadas pelas moléculas de adenosina difosfato glicose, produzem uma cadeia de unidades D – glucopiranosil unidas por ligações  $\alpha$  (1→4) — como pode ser observado na figura 5. Além da enzima que aumenta o tamanho da cadeia, há a enzima ramificadora ativa, que por sua vez, necessita de uma cadeia linear de 40 a 50 unidades antes de transferir uma porção de cadeia, obtendo-se, assim, uma ramificação de ligação do tipo  $\alpha$  (1→6). Por conseguinte, ambos os terminais não redutores podem continuar sendo alongados. Esses pontos de ligação das ramificações constituem cerca 4 a 5% do total de ligações existentes.

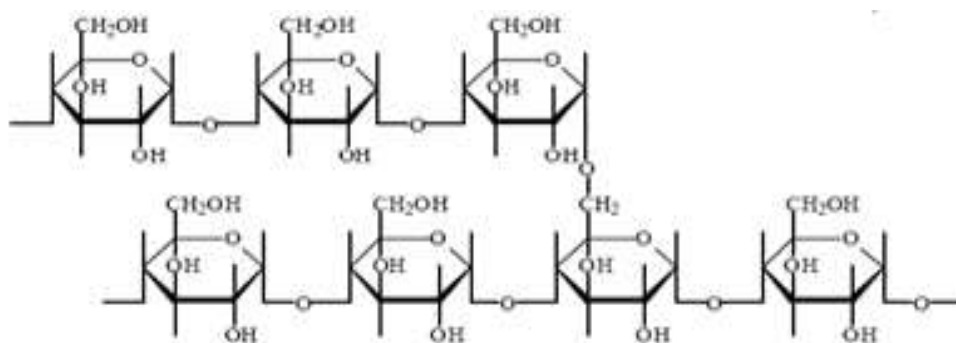


Figura 5. Estrutura da amilopectina. Fonte: FENIMAN, 2004.

A expansão do grânulo de amido durante a cocção se deve à grande quantidade de água que a amilopectina absorve. Os grânulos ricos em amilopectina são mais fáceis de serem dissolvidos em água a 95°C do que aqueles que possuem alto teor de amilose, dessa forma, o aumento esférico das moléculas de amilopectina não permite recristalização e possuem, portanto, poder elevado de retenção de água (LEONEL, 2002).

A proporção de amilose e amilopectina e a organização física do grânulo de amido são responsáveis pelas suas propriedades físico-química e funcionais, e, pelas características específicas da fonte botânica da qual o amido foi extraído (MUCCILO, 2009). Normalmente, os amidos possuem de 15 a 30% de amilose e de 70 a 85% de amilopectina, entretanto, ainda

existem amidos com baixos teores de amilose (chamados de “waxy”, de 0 a 0,8 %), e também com teores elevados (de 50 a 70%) (JANE et al., 1994).

Embora o amido seja constituído basicamente de carboidratos, sua composição apresenta, mesmo que em pequenas quantidades, certa parcela de outras substâncias como lipídios, proteínas, cinzas e sais minerais. A quantidade destes constituintes presentes no amido depende exclusivamente da composição da planta e do método de extração utilizado. Quanto menor o teor dessas substâncias, melhor a qualidade e a maior pureza do amido (PERONI, 2003).

O intenso emprego industrial de amido é justificado por possuir aplicabilidades diversas. Essa característica impar permite utilizar o amido diretamente na forma de grânulos, de grânulos intumescidos, na forma dispersa, como filme obtido da secagem de uma dispersão, após extrusão, por exemplo. Dependendo do tipo de amido utilizado, há a possibilidade de, entre outras funções, facilitar o processamento; servir como espessante em sopas, caldos e molhos de carne; fornecer sólidos em suspensão e textura; estabilizante em molhos de salada, ou ainda proteger os alimentos durante o processamento (SILVA et al., 2006).

O padrão de difração é gerado quando os raios-X interagem com um material cristalino, sendo que cada substância têm o seu padrão único. Quanto maior o número de cristais em um plano de uma estrutura, mais intensos, pontiagudos e estreitos serão os picos na difração de raios-X, enquanto que as partes amorfas geram picos mais largos e menores (NETO, 2003).

Nos difratogramas de raios-X, uma estimativa quantitativa das intensidades relativas das linhas de difração é dada pelas alturas dos picos. O ângulo de difração  $2\theta$ , a partir do qual o espaço interplanar ( $d$ ) é calculado, também pode ser facilmente obtido pelos gráficos de difração resultantes (ZOBEL, 1988).

Os cristais do tipo A consistem de duplas hélices formadas por amilose e amilopectina compactadas, dispostas em arranjo monocíclico e é comum em cereais; os do tipo B possuem uma estrutura aberta e altamente hidratada com duplas hélices dispostas em arranjo hexagonal e é encontrado em amidos de tubérculos, variedades com alto teor de amilose e amidos retrogradados; os do tipo C correspondem a uma forma polimórfica, podendo ser considerada como uma mistura dos tipos A e B (PERONI, 2003; SAJILATA et al., 2006).

Wu e Sarko (1978) propuseram cristais tipo A e B (Figura 6), baseadas em hélices duplas, de fios paralelos voltados para o lado direito, com duas unidades glucosídicas por volta, em que a unidade celular estas duplas hélices encontram-se empacotadas. A mesma

conformação de duplas hélices de fios paralelos é encontrada nos polimorfos A e B. Entretanto, estes se diferem no empacotamento cristalino das hélices e no teor de água. O amido tipo A apresenta uma unidade celular ortorrômbica, com 8 moléculas de água e o tipo B, uma unidade celular hexagonal, com 36 moléculas de água ocupando um canal central.

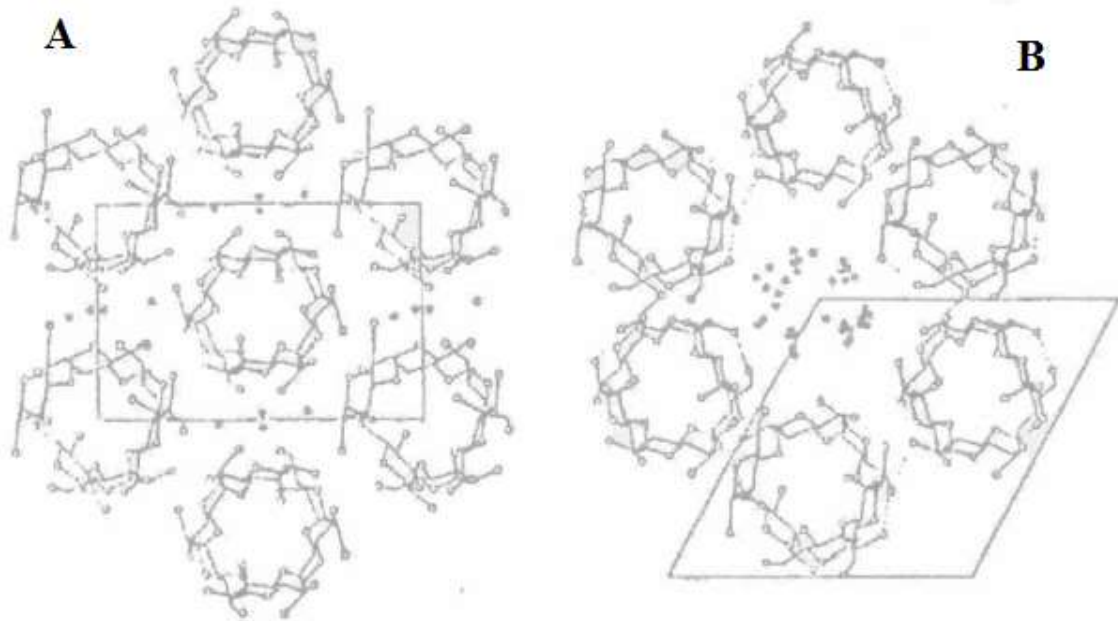


Figura 6 – Empacotamento cristalino das hélices duplas no tipo A e no tipo B e projeção da estrutura no plano. Fonte: WU e SARKO, 1978.

A cristalinidade exerce importante função na estrutura do grânulo e em suas características físico-químicas, como a susceptibilidade a enzimas e a insolubilidade em água fria (TANG et al., 2006).

O grau de cristalinidade para amidos tipo “A” (31 a 37,1%) é maior do que para o B (27,2 a 29,8%) e C (27,8%). O tipo A é mais densamente empacotado em estruturas de hélices e também contém maior proporção de cadeias menores ramificadas e maior número de cadeias por “cluster” (SRICHUWONG et al., 2005).

Amidos que apresentam cristais tipo A ou C são mais resistentes ao ataque enzimático, o que sugere grânulos mais homogêneos com relação à distribuição de forças internas de ligação (ROSENTHAL et al., 1973).

### 2.2.1 Propriedades tecnológicas do amido

As propriedades tecnológicas dos amidos são de grande importância para as indústrias de alimentos, pois buscam manter e/ou realçar as características dos seus produtos inclusive após o armazenamento, estocagem e refrigeração; obter propriedades diferenciadas além de otimizar o processo de produção (BOBBIO e BOBBIO, 1992). Sendo assim, é imprescindível compreender as propriedades tecnológicas, tais como temperatura de gelatinização, tendência à retrogradação, índice de solubilidade em água, índice de absorção de água e claridade das pastas para efetivar o uso de amidos para fins industriais (SILVA et al., 2000).

#### 2.2.1.1 Gelatinização

A gelatinização é obtida através da transição irreversível do amido quando é submetido ao aquecimento em excesso de água (maior que 60%) (FRANCO et al., 2002). A hidratação ocorre quando as moléculas de água possuem energia cinética suficiente para superar as ligações de hidrogênio entre as moléculas de amilose e amilopectina, o que causa o intumescimento do grânulo. Nestas condições, os grupamentos hidroxila são liberados, ficando prontamente disponíveis para as ligações com as moléculas de água, em consequência disso, ocorre a expansão dos grânulos de amido (KROGARS, 2003). À medida que há a continuação da expansão, o grânulo se rompe, liberando a amilose para a fase aquosa e iniciando a gelatinização (ZHOU et al., 2002).

As moléculas de amilose, após a gelatinização, tendem a se orientar paralelamente devido à sua linearidade, aproximando-se o suficiente para formar ligações de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes. Com isso, há diminuição de volume e a afinidade do polímero pela água é reduzida (BOBBIO e BOBBIO, 1995). Dessa forma, a gelatinização é influenciada pelo conteúdo de água no gel, conteúdo de amilose, grau de cristalinidade da fração de amilopectina e o comprimento das cadeias de amilopectina (ZHOU et al., 2002).

Os grânulos, devido à heterogeneidade dos seus cristais, não gelatinizam a mesma temperatura. Os grânulos maiores geralmente gelatinizam primeiro, portanto, a temperatura de gelatinização representa uma soma de eventos particulares e a gelatinização ocorre em uma faixa de temperatura. Informações sobre temperatura de formação de pasta, resistência à ação mecânica dos grânulos inchados, viscosidade máxima, temperatura na qual ocorre e influência do resfriamento sobre a viscosidade são obtidos a partir de curvas de viscosidade (MARCON, 2004).



Sob aquecimento, com temperatura constante, as regiões amorfas tendem a ser desestabilizadas e as regiões cristalinas começam a gelatinizar. A extensão deste processo é dependente da temperatura, com a elevação desta, há o aumento da gelatinização das regiões cristalinas. Quando a temperatura é suficientemente alta ( $T > 80$  °C), ambas as regiões, amorfas e cristalinas, são gelatinizadas (FRANCO et al., 2002).

Segundo Cereda et al. (2002), com a gelatinização, os grânulos são totalmente rompidos, as moléculas de amilose e amilopectina encontram-se em suspensão e ocorre uma total solubilização dos grânulos, o que leva a um aumento máximo da viscosidade da suspensão. A temperatura na qual a viscosidade começa a aumentar é chamada “temperatura de pasta (MARCON et al., 2007).

A faixa de temperatura de gelatinização do amido é uma característica do genótipo da planta na qual o amido é sintetizado e é afetada pelas condições do meio e, assim, os grânulos da mesma fonte botânica não tem exatamente a mesma temperatura de gelatinização (ELLIS et al., 1998; PEREIRA, 2004).

#### 2.2.1.2 Retrogradação

A retrogradação é o fenômeno que ocorre quando a dispersão de amido gelatinizado é esfriada e as moléculas de amilose se reassociam formando zonas cristalinas (mais ordenadas), com a conseqüente formação de um gel viscoso, que sob condições favoráveis pode-se desenvolver em forma cristalina. Esta transformação pode ser acompanhada da expulsão de água das moléculas de amilose, fenômeno conhecido por sinérese (JACOBS e DELCOUR, 1998). Com o resfriamento do gel, as cadeias do amido perdem energia e as ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila das moléculas de amilose adjacentes ficam mais fortes, proporcionando firmeza do gel e aumento da opacidade do mesmo (AMANTE, 1986; FRANCO et al., 2002).

É imprescindível a análise de resistência a ciclos de congelamento e descongelamento para caracterizar um tipo de amido em termos de sua aplicabilidade em alimentos que devem ser refrigerados e/ou congelados, visto que, a liberação de água é geralmente prejudicial à qualidade do produto final (SILVA et al., 2006).

A retrogradação exerce importante influência na textura, digestibilidade e aceitabilidade do consumidor em produtos baseados em amido. As características dos géis dependem da relação amilose/amilopectina. Géis formados com elevadas concentrações de amilose apresentam maior resistência térmica e mecânica e são menos degradados química ou

enzimaticamente quando comparados com géis ricos em amilopectina (JAYAKODY et al., 2007; KROGARS, 2003).

A retrogradação está relacionada com o teor de amilose e a distribuição do tamanho da cadeia, ou seja, ela ocorre preferencialmente na amilose e nas cadeias mais longas de amilopectina (ISHIGURO et al., 2000). Moléculas muito grandes ou curvas tem dificuldade de se reassociar, diminuindo, assim, a velocidade de retrogradação, que acontece mais rapidamente com polímeros de cadeia linear (MATSUGUMA, 2006). A reorganização das cadeias de amilopectina acontece de uma forma bem mais lenta que a associação da amilose e isso pode favorecer o aumento da rigidez do gel quando estocado por longo tempo (PEREIRA, 2004; SRICHUWONG et al., 2005).

Segundo Ishiguro et al. (2000), a amilopectina de amidos do tipo B retrograda mais que as do tipo A (cereais) e do tipo C (legumes), o que pode ser atribuído ao menor comprimento das cadeias de amilopectina de amidos do tipo A.

Agunbiade e Longe (1999), relataram que amidos de leguminosas possuem alta temperatura de gelatinização; as pastas geralmente são mais viscosas do que as de cereais, com maior resistência ao inchamento e a ruptura; rápida retrogradação e alta elasticidade dos géis. A informação da retrogradação é importante para produtos como salsichas, patês e macarrão instantâneo. A resistência da pasta à altas temperaturas garante boa aplicação em enlatados e produtos extrusados.

### 2.2.1.3 Propriedades de pasta

As propriedades de pasta são dependentes da rigidez do grânulo de amido, o que afeta o seu poder de intumescimento e a quantidade de amilose lixiviada na solução (SANDHU e SINGH, 2007). Entretanto, o comportamento do amido pode ser influenciado por fatores como os teores de amilose, distribuição do comprimento das cadeias ramificadas da amilopectina, tamanho e concentração dos grânulos, conteúdo de fósforo, lipídios e pela temperatura (JANE et al., 1999).

Vários tipos de análises podem ser usados para avaliação das propriedades de pasta de amidos, como o viscoamilógrafo e o RVA (*Rapid Visco Analyser*), que avaliam as mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de suspensões de amido.

Quando os grânulos de amido são aquecidos ocorre inchamento irreversível dos grânulos, produzindo uma pasta viscosa (WHISTLER e BEMILLER, 1997). Este fenômeno é conhecido como gelatinização do amido e depende de vários fatores como a fonte do amido,

concentração deste e temperatura durante o aquecimento (MORIKAWA e NISHINARI, 2000).

As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e retrogradação são os principais determinantes do comportamento de pasta dos amidos, as quais têm sido medidas principalmente pelas mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de dispersões de amido (THOMAS e ATWELL, 1999).

Na análise de viscosidade de pasta, durante a fase inicial de aquecimento de uma suspensão aquosa de amido, o aumento na viscosidade é registrado quando os grânulos começam a inchar. Neste ponto polímeros com baixo peso molecular, particularmente moléculas de amilose, começam a ser lixiviadas dos grânulos (PERONI, 2003; MATSUGUMA, 2006). Geralmente, para aqueles amidos que são facilmente gelatinizados, quanto maior o teor de amilose, maior a retrogradação (WHISTLER e BEMILLER, 1997).

Comparando com amido de cereais, os amidos de raízes e tubérculos apresentam baixas temperaturas de pasta, baixa resistência ao atrito mecânico, e baixa tendência a retrogradação (MATSUGUMA, 2006).

Quando os grânulos de amido entram em contato com água fria existe uma absorção ligeira de água nas regiões amorfas (entre 10 e 20%) sendo reversível pela secagem do amido. Entretanto, quando são aquecidos em água, os grânulos incham de forma irreversível perdendo a organização estrutural com a fusão dos cristais (DENARDIN e SILVA, 2009).

À medida que o amido é aquecido na presença de água, os grânulos se incham e absorvem a água dando lugar ao processo de gelatinização, em que as ligações de hidrogênio são quebradas. Em seguida, à medida que o sistema é resfriado, acontece a reassociação de algumas moléculas de amido que foram gelatinizadas e assim, começam a se reorganizar, em que, as uniões entre polímero-água são substituídas por ligações de polímero-polímero, formando, então, uma rede cristalina (ZENG et al., 1997; MATSUGUMA, 2006).

Segundo Sandhu e Singh (2007), normalmente os parâmetros que são determinados em análise das propriedades da pasta do amido, e que são representados por meio da curva de empastamento (Figura 7) são: temperatura de pasta (temperatura inicial quando inicia a curva de gelatinização); pico de viscosidade ou viscosidade máxima (valor máximo alcançado pela curva viscoamilográfica); viscosidade mínima (resistência); quebra de viscosidade (etapa de desintegração do amido, sendo a diferença entre a viscosidade de pico e a viscosidade mínima); viscosidade final (capacidade do amido em formar uma pasta viscosa); e tendência à retrogradação (medida da sinerese depois do resfriamento da pasta de amido cozido, que corresponde a diferença entre a viscosidade mínima e a viscosidade final).

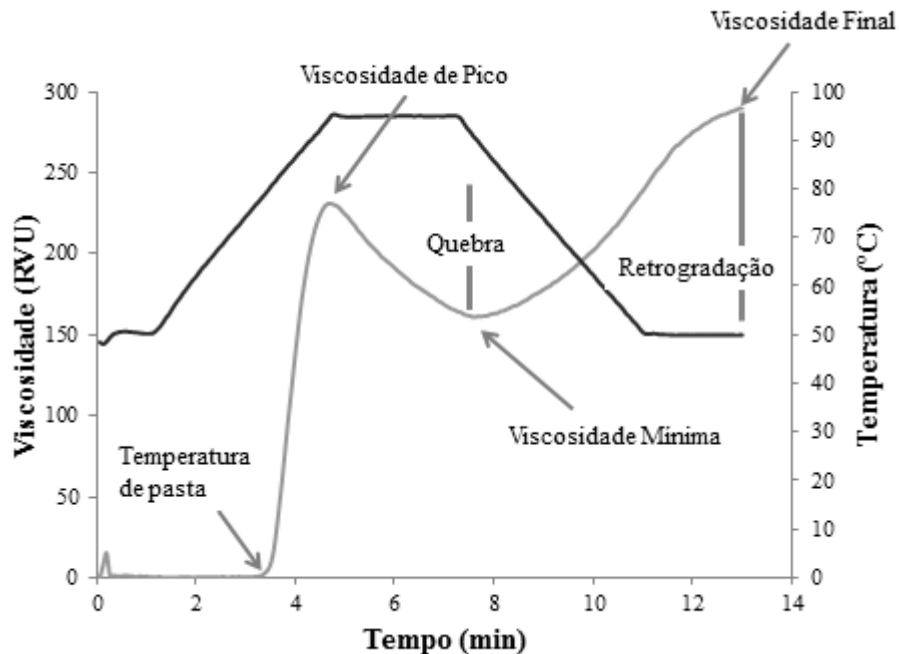


Figura 7: Perfil de viscosidade obtido em *Rapid Visco Analyser* apresentando os parâmetros comumente medidos e viscosidade em RVU.

Dentre os parâmetros do RVA analisados, a viscosidade final do amido é um parâmetro importante para fins alimentícios pois corresponde à viscosidade a ser obtida no produto final. A viscosidade de pasta, assim como a final, é de interesse tecnológico porque dependendo do tipo de alimento e tem-se a exigência de maior ou menor viscosidade de gelatinização (MOURA, 2008).

#### 2.2.1.4 Índice de Solubilidade em Água e Índice de Absorção de Água

A qualidade de um alimento está frequentemente associada com a retenção de água pelos grânulos de amido expandidos. A consequência direta do intumescimento é o aumento na solubilidade, transparência e viscosidade da pasta de amido (CIACCO, 1982).

Alta capacidade de absorção de água é desejável para o preparo de sopas, mingaus e pudins instantâneos. Somente os grânulos de amido danificados, tendo grupos hidrofílicos disponíveis, podem absorver água em temperatura ambiente. Quando o amido é submetido à ação da energia mecânica e/ou térmica de maior grandeza, o índice de absorção de água decresce indicando destruição da integridade molecular do amido (SRIBURI e HILL, 2000).

### 2.3 Amido Fosfatado

Processos físicos tais como tratamento térmico, exposição a radiações ou processos químicos, nos quais se empregam reagentes específicos para alterar a estrutura das macromoléculas que compõe o amido, tem sido empregados para alterar as propriedades tecnológicas dos amidos. Dessa forma, os amidos modificados apresentam características de grande interesse à indústria (SILVA et al., 2006). As modificações químicas são realizadas em amido com o objetivo de alterar propriedades naturais de tal modo que possam ser utilizados em aplicações alimentícias ou industriais e atendam às exigências dos consumidores (BATISTA et al, 2010). A demanda da produção de amidos modificados é determinada pelo grau de modernização e, principalmente, pelos hábitos de consumo da população. À medida que um país se desenvolve, as indústrias se expandem resultando em um forte aumento da produção e da procura por alimentos industrializados (CARDOSO, 2003).

As modificações do amido devem levar em consideração as propriedades químicas e físicas dos amidos nativos dos quais são derivados. Os grânulos de amidos nativos hidratam facilmente; intumescem rapidamente; rompem-se; perdem viscosidade e tendem a produzir pastas pouco espessas, bastante elástica e coesiva (NATIONAL STARCH e CHEMICAL, 1997). Dessa forma, a modificação dos amidos nativos podem modificar as características de gelatinização; reduzir a tendência à retrogradação e de gelatinização das pastas; aumentar a estabilidade ao ciclo de congelamento e descongelamento e a transparência das pastas; e melhorar as propriedades sensoriais (BEMILLER, 1997).

Amidos quimicamente modificados normalmente envolvem oxidação, esterificação, cloração, piroconversão e introdução de ligações cruzadas, alterando portanto, suas propriedades físico-químicas, físicas e reológicas, quando comparadas com o amido nativo, ao apresentarem mudanças na estrutura química de algumas unidades glucopiranosídicas do polímero (BATISTA et al., 2010).

Um dos tipos de modificação química mais utilizada em amidos nativos é a fosfatação com ácido tripolifosfato de sódio (ATPS), devido ao fato de ser um sal relativamente barato, pela facilidade de execução do processo, e principalmente pela produção de pastas com boa claridade; pelo aumento do poder de inchamento, da solubilização dos grânulos, da viscosidade do gel e estabilidade frente aos ciclos de congelamento e descongelamento; e a redução da retrogradação e da temperatura de gelatinização (ZHOU et al., 2002; CEREDA, 2003). A fosfatação faz com que haja a introdução de grupos fosfatos carregados negativamente nas cadeias de amido, o que resulta na repulsão entre as cadeias de amido adjacentes, reduzindo as associações entre elas e facilitando a hidratação do amido. Dessa

forma, a presença de fósforo nas moléculas é um fator importante para as alterações das propriedades do amido, incluindo a gelatinização e retrogradação, dando-lhe, portanto, características e aplicações específicas (KARIM et al., 2007).

A modificação química do amido depende da reatividade dos grupos existentes na molécula de glicose, ou seja, as reações se dão nos pontos em que são mais facilmente reativos. Por isso, o grau de modificação, de maneira geral, é expresso em porcentagem de grupos que foram substituídos por outros, sendo denominado, então, de grau de substituição (CARDOSO, 2003).

A ligação cruzada (Figura 8) tem sido uma das mais importantes modificações químicas por fosfatação para se obter estruturas macromoleculares mais rígidas no interior do grânulo. Essas ligações reforçam as ligações de hidrogênio naturais da molécula; retardam a velocidade de absorção de água do grânulo; intumescem e reduzem a sensibilidade do grânulo intumescido à ruptura; aumentam a resistência ao inchamento e à gelatinização do grânulo de amido (NABESHIMA e EL-DASH, 2004).



Figura 8 – Representação das ligações cruzadas no grânulo de amido e na estrutura (A): efeito sobre o grânulo de amido; (B) localização das ligações sobre o amido gelificado. Fonte: PEREIRA, 2011.

Amidos provenientes de ligações cruzadas, também denominados de reticulares, *cross-linked* ou *crossbonded*, resultam da ação de reagente bi ou poli-funcionais capazes de reagir com mais de um grupo hidroxila existente na molécula, que formam, portanto, ligações cruzadas, mais rígidas que as ligações normais do amido, proporcionando também alta resistência à agitação mecânica e ao calor; absorção de água sem o rompimento do grânulo; e picos elevados de viscosidade sem quedas bruscas (SWINKELS, 2002; CHATAKANONDA

et al., 2000). Dessa forma, torna-se possível o melhor controle do processo e ainda prolongar a vida útil do produto.

A aplicabilidade de amidos modificados é variada no setor das indústrias de alimento. Dependendo do tipo de modificação química a que o amido foi submetido, os produtos resultantes podem ser indicados para sopas e molhos, alimentos infantis, coberturas para saladas de frutas, enlatados, dentre outras. São também muito empregados em tintas, cerâmicas, acabamento de têxteis, fabricação de papel e de borracha resistentes à ação da água ou da umidade; em usos farmacêuticos diversos, em herbicidas e inseticidas, e também em resinas de troca iônica e tratamento de águas residuárias para remoção de metais pesados (MOORTHY, 2004).

O mercado de amidos modificados para uso alimentício ainda é pouco desenvolvido por falta de informação dos consumidores e baixo interesse de algumas empresas produtoras. No Brasil, menos de 10% dos amidos modificados são destinados à indústria de alimentos. Em 2001, apenas 11%, da produção total de amido, foi destinada à produção de amidos modificados, sendo que grande parte deste foi utilizado para a fabricação de papel (CEREDA, 2003).

As aplicações dos amidos modificados podem ser mais amplas que a dos amidos nativos, já que, possibilita obter produtos com características específicas e inerentes ao seu uso. Os amidos modificados mais utilizados em alimentos são os pré-gelatinizados, amidos provenientes de ligação cruzada, ácidos-modificados e dextrinas (BALAGOPALAN, 2002).

#### **2.4 Legislação brasileira para amidos modificados**

Considerando a necessidade de estabelecer as características que devem cumprir os amidos a serem utilizados na indústria de alimentos, no que concerne o intercâmbio comercial a Portaria Nº 42/98 revolveu:

Art 1 – Os amidos modificados quimicamente são considerados como ingredientes e serão mencionados na lista ingredientes como amidos modificados.

Art 2 – Os amidos nativos e os amidos modificados por via física ou enzimática serão mencionados na lista de ingredientes como amidos.

Art 3 – Os amidos modificados quimicamente, se utilizados pela indústria alimentar, deverão obedecer a especificações pelo *Food and Drug Administration* (2007).

A Portaria Nº 42/98 tem finalidade fixar as características de identidade e qualidade a serem atendidas pelos amidos modificados. Os amidos modificados alimentícios são amidos

nos quais uma ou mais de suas características originais tenham sido modificadas mediante processo tecnológico adequado, através de tratamento físico ou químico (DEMIATE, et al., 2000). Para alimentos, o *Food and Drug Administration* (2007) permite o uso de amidos modificados com ortofosfato monossódio, tripolifosfato de sódio (desde que o fósforo residual não exceda 0,4%), trimetafosfato de sódio (fósforo residual máximo de 0,04%), e oxiclreto de fósforo (máximo de 0,1%).



### 3. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados entre outubro de 2012 e julho de 2013, nos laboratórios de Enzimologia da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas (UnUCET) da Universidade Estadual de Goiás (Anápolis-GO), e de Tecnologia de Cerais da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Agroindústria de Alimentos (Rio de Janeiro-RJ).

#### 3.1 Obtenção dos frutos e extração do amido da semente de *Swartzia burchelli*

Os frutos da *S. burchelli* foram colhidos de plantas sadias localizadas no Cerrado goiano, no perímetro rural do município de Porangatu (GO), com latitude 13°26'27''S, longitude 49°08'55''W e altitude de 396 m; os frutos foram selecionados quanto sua integridade (sendo separados aqueles frutos podres e com presença de danos), embalados em caixas de papelão, transportados ao Laboratório de Enzimologia para a extração do amido das sementes.

Os frutos de *S. burchelli* foram lavados com água potável e cortados ao meio com uma faca inox para retirada da semente. Para a extração do amido seguiu-se o esquema descrito por Leonel et al. (2002), com modificações. As sementes foram moídas em moinho de facas (Tecnal, TE-625, Piracicaba, Brasil), provido de malha de 1 mm. A massa leitosa obtida foi lavada com água potável e passada em peneiras de aço (Bertel, Caieiras, Brasil) de 250 a 75  $\mu$ , separando o amido por decantação. O amido decantado foi filtrado a vácuo e desidratado em estufa (Marconi, MA033, Piracicaba, Brasil) de ar à 45 °C, por 12 h. Em seguida, o amido foi reduzido, manualmente, a partículas finas e armazenado em vidro com tampa hermética.

#### 3.2 Planejamento experimental e modificação do amido

Com o intuito de alcançar níveis máximos de fosfatação, foi aplicado um delineamento experimental composto central. O experimento foi conduzido ao acaso em esquema fatorial  $2^2$  com três pontos centrais e quatro axiais. As variáveis independentes foram: concentração de ATPS (3, 5 e 7%) e tempo de reação (30, 40 e 50 min).

A Tabela 1 mostra os valores codificados e reais das variáveis independentes e cinco níveis de variação e a Tabela 2 os tratamentos em relação à concentração de ATPS e tempo de esterificação.

Tabela 1 - Níveis das variáveis aplicados na modificação do amido extraído da semente de *Swartzia burchelli*.

Variáveis	Nível		
	-1	0	1
Tempo (min)	30	40	50
ATPS (%)	3	5	7

Tabela 2: Tratamentos obtidos a partir do delineamento proposto, em relação à concentração de ATPS e o tempo de esterificação.

Tratamento	ATPS (%)	Tempo (min)
T1	3	30
T2	3	50
T3	7	30
T4	7	50
T5	5	40
T6	5	40
T7	5	40

A modificação do amido *in natura* da semente da *S. burchelli* foi realizada por esterificação com o uso de ácido tripolifosfato de sódio (ATPS) segundo o método descrito por Paschall (1964), com algumas adaptações. A proporção de amido nativo e ATPS foi de 3:5 (m/v). As misturas obtidas conforme o planejamento experimental proposto (Tabela 1 e Tabela 2), foram agitadas em agitador mecânico pendular (Tecnal, TE-053, Piracicaba, Brasil) à 100 rpms em um tempo estabelecido pelo planejamento experimental (Tabela 1) e, em seguida, filtradas à vácuo. Filtrado, o amido foi seco em estufa (Marconi, MA033, Piracicaba, Brasil) à 45 °C, por 48 h; reduzido a partículas finas e novamente secado a 65 °C até massa constante. O amido seco foi lavado com 99 mL de etanol a 50 % (v/v). O produto resultante foi seco a 45 °C por 48 h, seguido de diálise. A importância da diálise foi comprovada por Limberger (2008) quando estudou a modificação química da quirera de arroz por fosfatação

com o uso de ATPS, onde observou que amostras não dialisadas ultrapassaram os limites recomendados pela legislação, < 0,4 % de fósforo residual (Food and Drug Administration, 2007), enquanto que as amostras dialisadas se enquadraram nas recomendações legais. Por isso, no presente trabalho, foi realizado o método de diálise para remoção residual de sais de fósforo. A diálise foi realizada adicionando-se suspensões aquosas de amido fosfatado à 10 % (m/v) em papel celofane e imersas em água destilada por sete dias, mantidas sob refrigeração em geladeira (aproximadamente à 6 °C), sendo a água destilada trocada diariamente. Feita a diálise, o amido fosfatado foi seco, à 45 °C, e reduzido a partículas finas em peneiras de 150 µm.

### **3.3 Caracterização dos amidos nativo e fosfatados da semente da *Swartzia burchelli***

#### **3.3.1 Composição química**

As determinações dos teores de umidade, cinzas, lipídios, proteínas e fibra bruta dos amidos nativo (ANSB) e fosfatados (AFSB) foram realizadas segundo o método descrito pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2005).

#### **3.3.2 Determinação dos teores de fósforo**

O teor de fósforo, P(%), foi determinado de acordo com a técnica descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008) por espectrofotometria usando um espectrofotômetro UV/visível (SP-2000UV) a 420 nm.

#### **3.3.3 Microscopia óptica**

A forma e tamanho dos grânulos dos amidos foram analisados por meio de microfotografias realizadas segundo o método descrito por Vigneau et al. (2000), com algumas modificações. Uma quantidade pequena de amido foi imersa em álcool etílico e colocada sobre uma lâmina histológica recoberta com lamínula. A amostra foi observada e fotografada com microscópio óptico Leica (DMI, São Paulo) com aumento de 100x.

### 3.3.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas utilizando-se pastilhas de KBr e o equipamento Bomem Hartmann & Braun/MB modelo 102, com condições de operação estabelecida: região  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ . Para o preparo das pastilhas, aproximadamente 1,0 mg de cada amostra de amido foram misturados com 100 mg de KBr (brometo de potássio), sendo esta mistura, com baixa umidade, comprimida entre dois pastilhadores sob alta pressão (de aproximadamente oito toneladas) até a formação de uma pastilha translúcida e sem deformações. A análise foi realizada em duplicata.

### 3.3.5 Difração de raio-X

A análise cristalográfica foi realizada segundo o método descrito por RINDLAV (1997). Os difratogramas de raio-x das amostras dos amidos nativo e modificados foram obtidos utilizando o equipamento Rigaku (modelo RU 200 R, Osaca, Japão), em que, as amostras foram fixadas em suporte de alumínio e analisadas, à temperatura ambiente, operando com filtro monocromático, radiação  $K\alpha$  de cobre ( $\lambda = 1,54056\text{ \AA}$ ), voltagem de 40KV e corrente de 50 mA e potência de 0,8kW; calibrado em relação à linha em  $2\theta = 28,466^\circ$  do padrão de silício. O comprimento de onda utilizado foi de  $1,54\text{ \AA}$ . As medidas foram feitas em varredura contínua no intervalo de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ , sob velocidade de varredura de  $2^\circ$  por minuto.

### 3.3.6 Viscosidade de pasta

A viscosidade de pasta foi determinada segundo o manual do *Rapid Visco Analyser* (RVA) utilizado. Suspensões de amido de 2,5 g em 25 mL de água, corrigidas para 14% de umidade, foram analisadas de acordo com o seguinte regime tempo/temperatura:  $50\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 min, aquecimento de  $50$  a  $95\text{ }^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , manutenção da pasta a  $95\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 min e resfriamento de  $95$  a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

A viscosidade de pasta foi expressa em cP (centpoise). Dos perfis gerados pelo RVA foram avaliadas a temperatura de empastamento, viscosidade máxima (pico), viscosidade mínima, quebra de viscosidade (diferença entre a viscosidade máxima e viscosidade mínima da pasta mantida a  $95\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 min), viscosidade final e tendência à retrogradação (diferença entre a viscosidade final e da viscosidade mínima a  $95\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 min).

### 3.3.7 Índice de solubilidade em água e índice de absorção de água

O índice de solubilidade em água (ISA) e o índice de absorção de água (IAA) foram determinados conforme os métodos descritos por Anderson (1982). Para o cálculo destes índices foram utilizadas as Equações 1 e 2, respectivamente.

$$ISA(\%) = \frac{\text{massa do resíduo evaporado(g)}}{\text{massa da amostra (g)}} \times 100 \quad (1)$$

$$IAA\left(\frac{\text{g(gel)}}{\text{g}}\right) = \frac{\text{massa do resíduo da centrifugação(g)}}{\text{massa da amostra - massa do resíduo evaporado(g)}} \times 100 \quad (2)$$

### 3.4 Análise Estatística

Os resultados foram apresentados em forma de médias com seus respectivos desvios padrão. Realizou-se a análise de variância (ANOVA), ao nível de 5% de probabilidade, e aplicou-se um modelo polinomial de segunda ordem (Equação 3) para estabelecer uma equação preditiva dos dados experimentais (KHURI E CORNELL, 1987).

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^k b_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3)$$

Em que, Y é a função resposta; X é a variável codificada; b representa os coeficientes estimados pelos métodos dos mínimos quadrados;  $\varepsilon$  é o erro experimental, sendo sua significância avaliada pelo valor da probabilidade  $p$ , adotando-se  $p \leq 0,05$  para todos os ensaios, com o objetivo de avaliar quais coeficientes foram mais significativos e qual teve maior efeito sob os resultados em questão.

A resposta para a adequação do modelo polinomial foi testada por meio do coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{aj}$ ) a fim de quantificar a proporção da variação explicada. Os gráficos de superfície de resposta foram gerados através do modelo matemático proposto nos níveis reais das variáveis, sendo a resposta em função do eixo Z; e os eixos X e Y, as variáveis independentes. Para o desenvolvimento das análises estatísticas e dos gráficos utilizou-se o software estatístico *Statistica* versão 8.0.

Foi realizada correlação de Pearson ( $r$ ), à 5% de probabilidade e considerada correlação forte aquelas que tiveram valores de  $\pm 0,6 \leq r < \pm 1$ ; moderada,  $\pm 0,3 \leq r < \pm 0,6$ ; e

fraca,  $\pm 0,0 \leq r < \pm 0,3$  (CALLEGARI-JACQUES, 2003). Foram correlacionados os seguintes parâmetros em relação à concentração de ATPS e tempo de reação: teor de fósforo; teor de cinzas; comprimento do grânulo; largura do grânulo; cristalinidade; temperatura de pasta; viscosidade máxima; quebra de viscosidade; retrogradação; índice de solubilidade e índice de absorção de água.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a moagem das sementes da *S. burchelli* foi observada a formação de espuma branca, provavelmente, formada pela presença de esteróides ou de terpenos policíclicos (saponinas) que têm a propriedade de redução da tensão superficial da água e suas ações detergentes e emulsificante (SCHENKEL et al., 2001). Embora tenha dificultado a passagem da massa leitosa pelas peneiras, a espuma não interferiu na qualidade da extração de amido.

O amido da *S. burchelli* apresenta baixos teores de cinzas (0,02%), proteína (0,24%), lipídio (0,04%), fibra bruta (0,03%), traços de fósforo (0,001%) e umidade (5,52%) conforme a Legislação Brasileira (BRASIL, 2005), indicando que o amido extraído é de boa qualidade, uma vez que quanto menor o conteúdo desses componentes maior a qualidade do processo de extração (ARAUJO FARO, 2008).

Os teores de fibra, lipídios e proteínas dos amidos fosfatados não variaram após fosfatação. A Tabela 3 mostra os valores médios dos teores de fósforo e cinzas, dimensões dos grânulos (comprimento e largura) e grau de cristalinidade dos amidos nativo e fosfatados da semente de *Swartzia burchelli*. O teor de fósforo aumentou até aproximadamente 0,27% (Figura 9A) acarretando o aumento de cinza até 0,32% (Figura 9B). Estes teores correlacionaram positivamente entre si ( $r=0,99$ ;  $p<0,001$ ); reforçando às observações feitas por Limberger et al. (2008) referindo que esse comportamento se deve à incorporação de grupos fosfatos na estrutura de amido.

Tabela 3 - Teores de fósforo e cinzas, dimensões dos grânulos (comprimento e largura) e grau de cristalinidade dos amidos nativo e fosfatados da semente de *Swartzia burchelli* em função da concentração de ATPS e tempo de esterificação.

ATPS (%)	Tempo (min)	P(%)	Cinzas (%)	Comprimento ( $\mu\text{m}$ )	Largura ( $\mu\text{m}$ )	Cristalinidade (%)
	Nativo	0,001 $\pm$ 0,000	0,02 $\pm$ 0,00	17,9 $\pm$ 0,10	16,1 $\pm$ 0,02	39,3 $\pm$ 0,02
3	30	0,16 $\pm$ 0,001	0,14 $\pm$ 0,02	18,5 $\pm$ 0,01	16,5 $\pm$ 0,03	41,0 $\pm$ 0,20
3	50	0,18 $\pm$ 0,000	0,18 $\pm$ 0,00	18,6 $\pm$ 0,04	16,6 $\pm$ 0,09	42,9 $\pm$ 0,15
7	30	0,25 $\pm$ 0,000	0,30 $\pm$ 0,01	20,7 $\pm$ 0,09	18,2 $\pm$ 0,12	44,5 $\pm$ 0,01
7	50	0,27 $\pm$ 0,010	0,32 $\pm$ 0,02	22,6 $\pm$ 0,06	18,5 $\pm$ 0,01	55,3 $\pm$ 0,10
5	40	0,22 $\pm$ 0,000	0,23 $\pm$ 0,04	20,2 $\pm$ 0,01	16,8 $\pm$ 0,07	43,3 $\pm$ 0,01

ATPS: Ácido Tripolifosfato de Sódio; P(%): teor de fósforo.

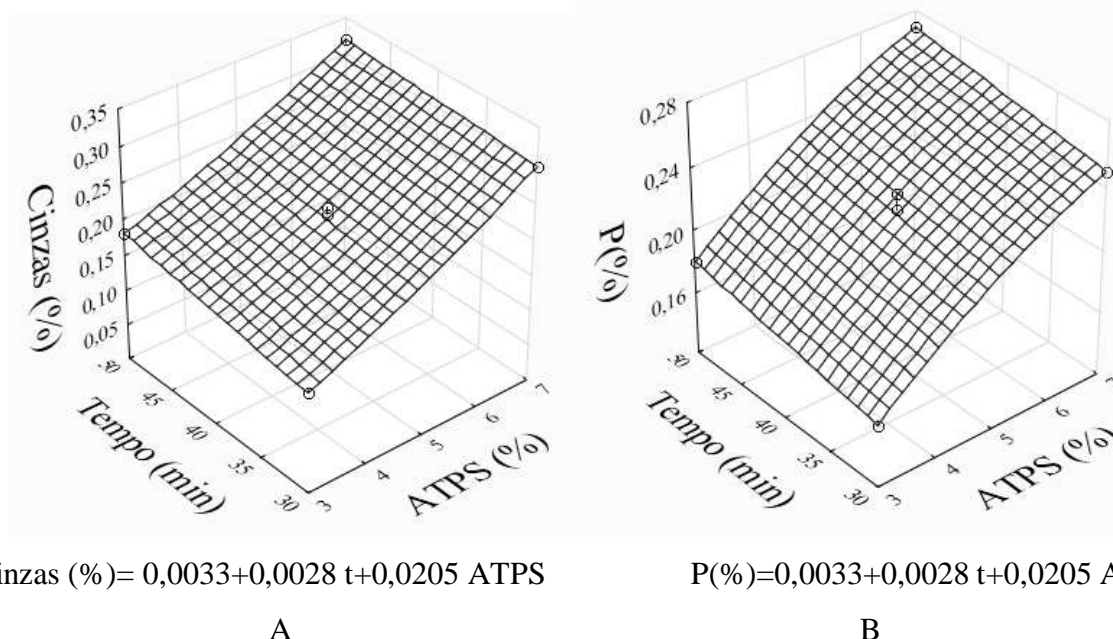


Figura 9 – Variação dos teores de cinzas (A) e fósforo (B) em função da concentração de ácido tripolifosfato de sódio (ATPS) e tempos de reacional, de amidos fosfatados de *S. burchelli*.

Os amidos fosfatados apresentaram valores percentuais de cinzas e fósforo crescentes conforme o aumento da concentração de ATPS e tempo reacional. Todos esses amidos tiveram teor de fósforo dentro do permitido pela legislação para uso alimentar, menor que 0,4% segundo a Food and Drug Administration (2007). O amido tratado com ATPS a 7% com tempo reacional de 50 min obteve o maior valor de fósforo (0,32%). Isso indica que quanto maior for a concentração de ATPS e o maior tempo reacional, maior é teor de fósforo no amido fosfatado.

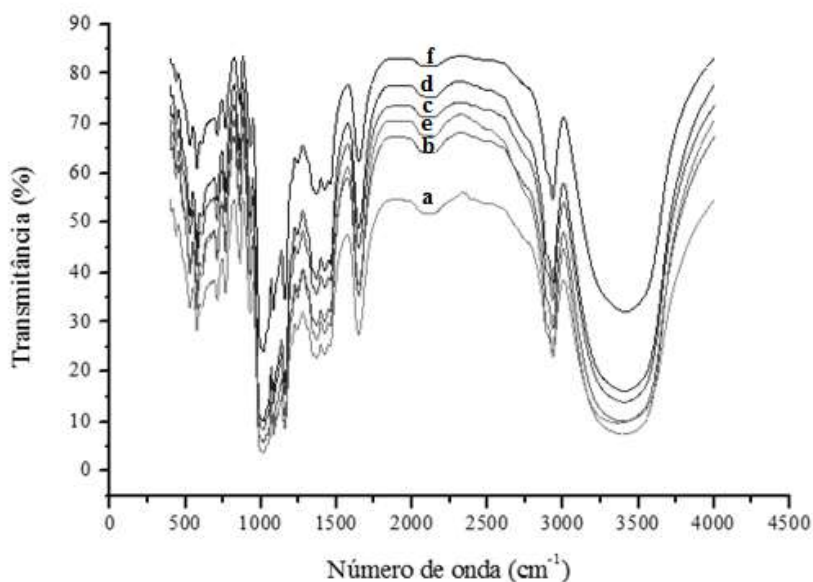
Com o FTIR, Infravermelho com transformada de Fourier, (Figura 10) não foi possível observar diferenças entre si nas bandas de absorção, havendo apenas pequenas mudanças em suas transmitâncias segundo o teor de fósforo presente no amido. As observações de alterações nos espectros de amidos fosfatados foi dificultada devido a sobreposição de amplas bandas de *backbone* de amido, fato também verificado por Passauer et al. (2006). Contudo, a máxima absorção observada na banda arredondada (entre 3600-3200) foi  $3461\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a grupos hidroxilas da D-glicose presente no amido (WANG et al., 2009). Os picos que caracterizam as ligações C–H do anel e do estiramento da ligação glicosídica C–O apresentaram valores de número de onda de máxima absorção em  $2926$  e  $1644\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, próximos aos encontrados por Nakason et al. (2010) e Wang et al. (2009) para C–H entre  $2923$ - $2926\text{ cm}^{-1}$ , e Silverstein e Webster (2000) e Sandle et al. (1987) para



C–O de  $1650\text{ cm}^{-1}$ . As bandas espectrais de máxima absorvância de  $1162$ ;  $1086$  e  $1014\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença das ligações C–O–C. Nakason et al. (2010), em amido de mandioca detectaram esses picos nas bandas espectrais de máxima absorvância de  $1156$ ,  $1051$  e  $1023\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Segundo Stuart (2004), os compostos alifáticos de fósforo contendo ligação P–O–C deveriam mostrar uma banda forte entre  $1050$  e  $950\text{ cm}^{-1}$ ; já a presença de grupos P=O deve ser evidenciada por bandas em  $1260$ - $1240\text{ cm}^{-1}$ . Essas bandas são imperceptíveis na Figura 10A entre  $1050$  e  $930\text{ cm}^{-1}$  para P–O–C e  $1245\text{ cm}^{-1}$  para P=O.

Os espectros de raios-X dos amidos estudados não diferem quanto a seu padrão de cristalinidade. Todos eles apresentam picos principais em  $15,2$ ;  $17,3$ ;  $18,3$  e  $23,2^\circ$ , característicos de amidos contendo padrão de cristalinidade do tipo A, também visto em amidos de semente de manga e milho por Sandhu e Lim (2008) e milho e trigo por Lima et al. (2012). Entretanto, nos espectros dos amidos fosfatados se observam picos mais estreitos, intensos e finos que do amido nativo. Segundo Neto (2003), esses tipos de espectro são típicos de amidos que contém maior número de regiões cristalinas na estrutura ramificada da amilopectina, o que infere que o grau de cristalinidade do amido nativo aumentou com o aumento de grupos fosfato no amido que age reforçando as cadeias laterais da amilopectina.



A

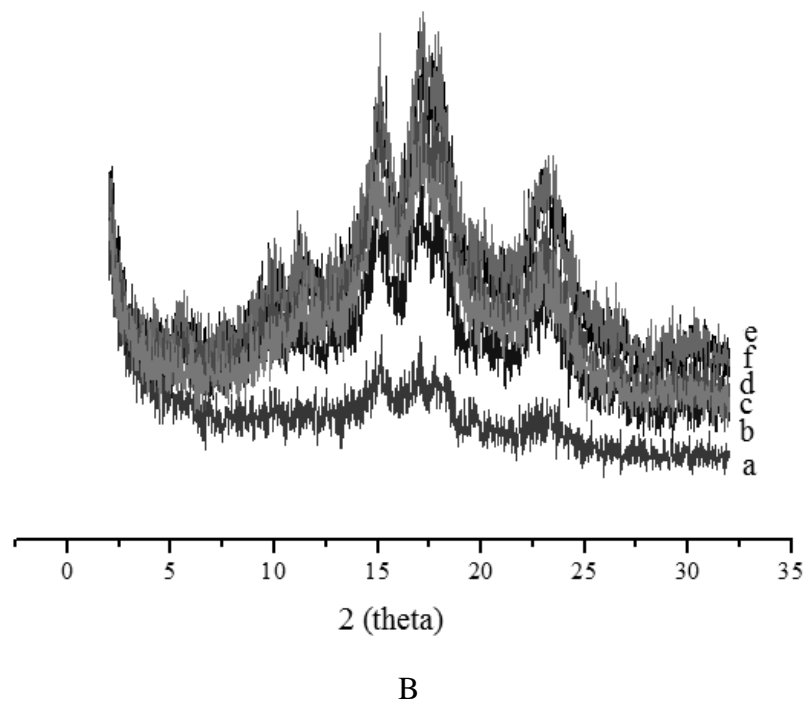


Figura 10 – Variação dos espectros de FTIR (A) e de Raios-X (B) em função da concentração de ácido tripolifosfato de sódio (ATPS) e tempos de reacional, de amidos fosfatados de *S. burchelli*. Amidos fosfatados com: a) nativo, b) 3% e 30 min, c) 3% e 50 min, d) 7% e 30 min, e) 7% e 50 min, f) 5% e 40 min de ATPS e tempo reacional, respectivamente.

A Figura 11 mostra os gráficos de superfície de resposta referentes à cristalinidade, ao comprimento e à largura dos grânulos de amidos nativo e fosfatados de *Swartzia burchelli*. De acordo com a Tabela 3 e Figura 11A, o grau de cristalinidade dos amidos fosfatados aumentou com a variação da concentração de ATPS e tempo reacional. Esse aumento corresponde a 4 a 29% da cristalinidade do amido nativo, sendo que o maior percentual foi obtido pelo amido fosfatado com 7% de ATPS num tempo de 50 min (grau de cristalinidade de 55,3%).

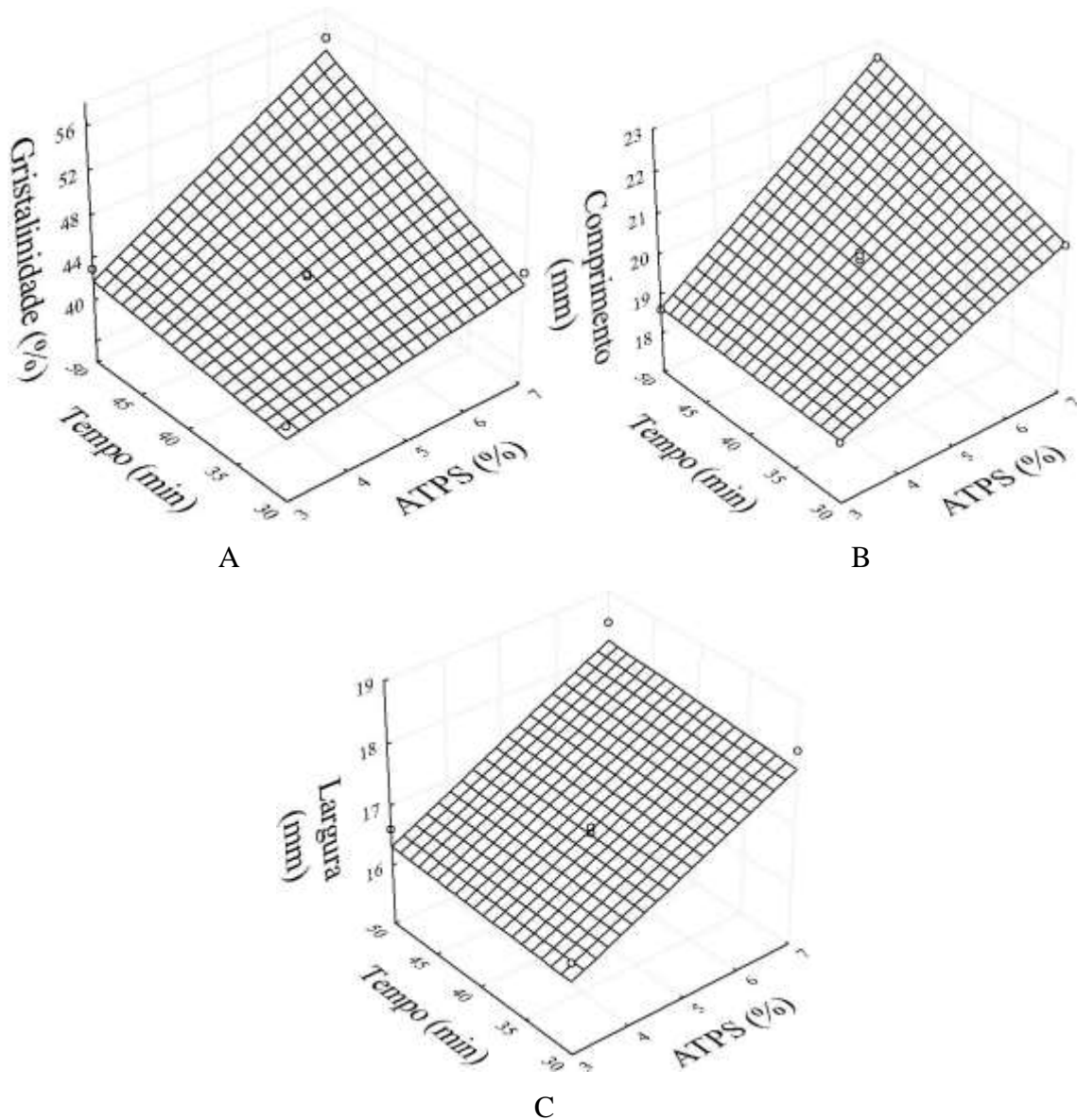


Figura 11 – A) Cristalinidade, B) comprimento e C) largura dos grânulos de amidos nativo e fosfatados de *Swartzia burchelli* em função da concentração de ácido tripolifosfato de sódio (ATPS) em diferentes tempos de esterificação.

Quanto ao tamanho, o amido nativo apresentou menor comprimento (17,9  $\mu\text{m}$ ) e largura (16,1  $\mu\text{m}$ ) em relação aos fosfatados que apresentaram tamanho e largura de 18,5-22,6  $\mu\text{m}$  e 16,5-18,5  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Estas medidas correlacionaram positivamente com o teor de fósforo, sendo  $r= 0,93$  ( $p<0,01$ ) para comprimento e  $r= 0,87$  ( $p=0,01$ ) para largura, indicando que o aumento das dimensões desses grânulos se deve aos efeitos causados pela combinação da concentração de ATPS e tempo de esterificação mostrados na Figura 11B e 11C para comprimento e largura, respectivamente.

As imagens microscópicas dos grânulos são mostradas na Figura 12 e mostram que os grânulos do ANSB apresentam superfície lisa com diferentes tamanhos e formas. Dentre as formas são observadas grânulos arredondados, elípticos e irregulares. Além dessas formas vistas no amido nativo, nos amidos fosfatados se observam grânulos inchados e danificados, significando que o amido nativo sofre danos aparentes após fosfatação.

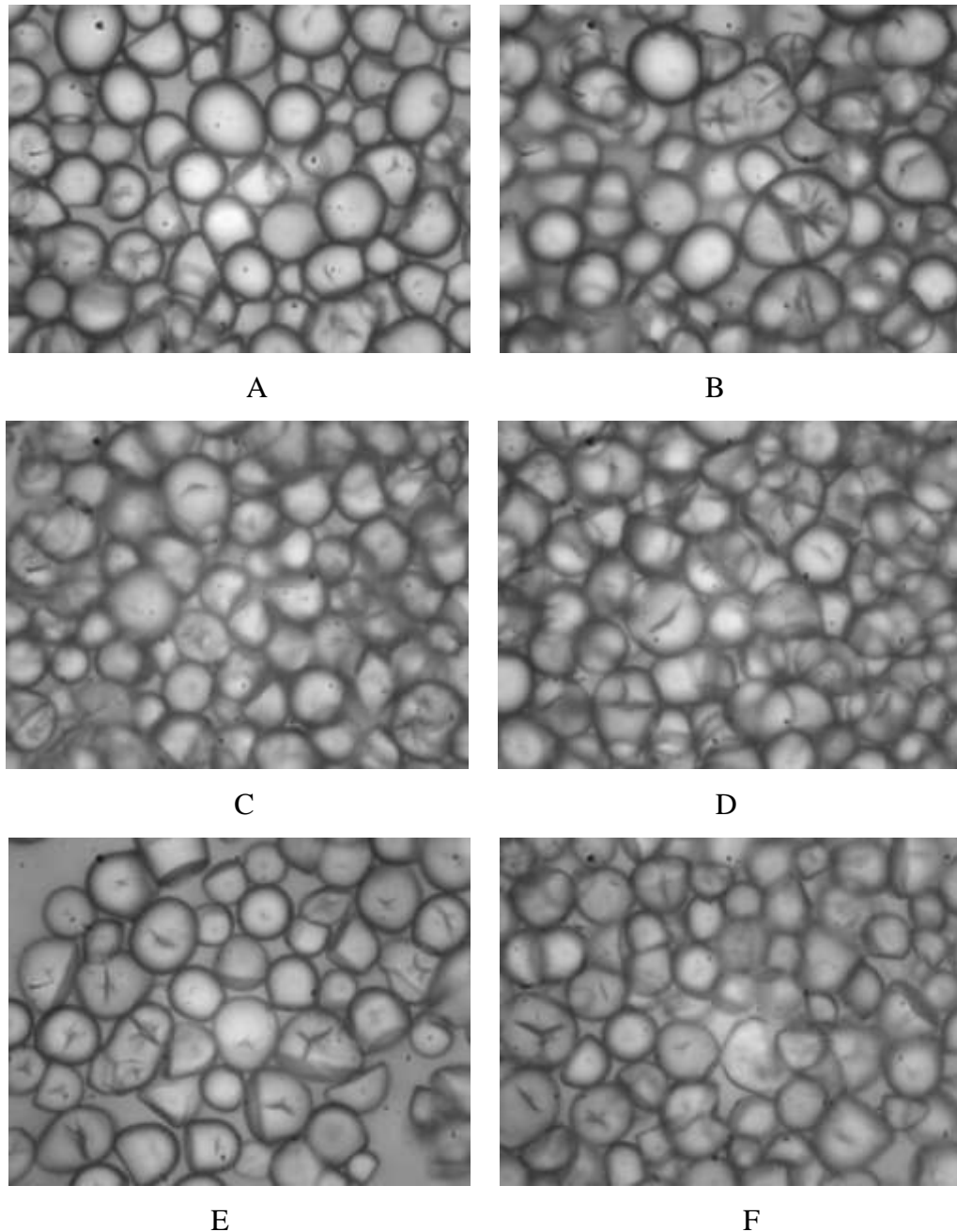


Figura 12 – Microfotografias dos grânulos de amidos nativo e fosfatados de *Swartzia burchelli* em função da concentração de ácido tripolifosfato de sódio em diferentes tempos de esterificação com aumento de 100x. A) Nativo. B) 3%,30 min. C) 3%, 50min. D) 7%, 30 min. E) 7%, 50 min. F) 5%, 40 min.

A Tabela 4 mostra os valores médios de temperatura de pasta e viscosidades de pasta dos amidos nativo e modificados da semente de *Swartzia burchelli* em função da concentração de ATPS e tempo de esterificação.

Tabela 4 - Temperatura de pasta e viscosidades de pasta dos amidos nativo e modificados da semente de *Swartzia burchelli* em função da concentração de ATPS e tempo de esterificação.

ATPS (%)	Tempo (min)	TP (°C)	VMAX (cP)	BD (cP)	SB (cP)
	Nativo	83,80	4441,2	2377,2	1740,0
3	30	77,85	3058,2	951,9	1600,5
3	50	79,08	2966,4	923,4	1509,5
7	30	79,08	2786,0	950,0	1507,5
7	50	79,13	2756,4	842,4	1545,0
5	40	77,25	2731,5	833,9	1399,1

ATPS: Ácido Tripolifosfato de Sódio; TP: temperatura de pasta; VMAX: viscosidade de pico ou máxima; BD: quebra de viscosidade; SB: retrogradação; cP: ceintpoise.

Quanto às propriedades de pasta dos amidos fosfatados o pico de viscosidade, quebra de viscosidade e tendência à retrogradação foram afetados pelos parâmetros do processo de esterificação (Figura 13A a 13C, respectivamente). O pico de viscosidade (2728,5-3058,2 cP) diminuiu entre 31 a 39% com relação ao amido nativo (4441,2 cP), correlacionando negativamente com o teor de fósforo ( $r = -0,96$ ,  $p < 0,01$ ). Esse comportamento reológico é típico de amidos com forte estrutura cristalina (padrão de cristalinidade tipo A) como ocorre em amidos de cereais que formam pastas com baixo pico de viscosidade (CHUNG et al., 2008). A diminuição da viscosidade dos AFSB indica uma possível maior interação entre os componentes dos grânulos na presença dos grupos fosfato (BATISTA et al. 2010), reforçando a região amorfa (KARIM et al. 2007) da amilopectina que contribui para o intumescimento do grânulo. Esse comportamento provavelmente se deve também ao fato que os amidos fosfatados apresentam maior quantidade de grânulos danificados que deixaram de intumescer durante o aquecimento no RVA, já que quanto menor é o intumescimento dos grânulos maior a quantidade de água livre associada à diminuição da viscosidade das pastas de amido (MING et al., 1997).

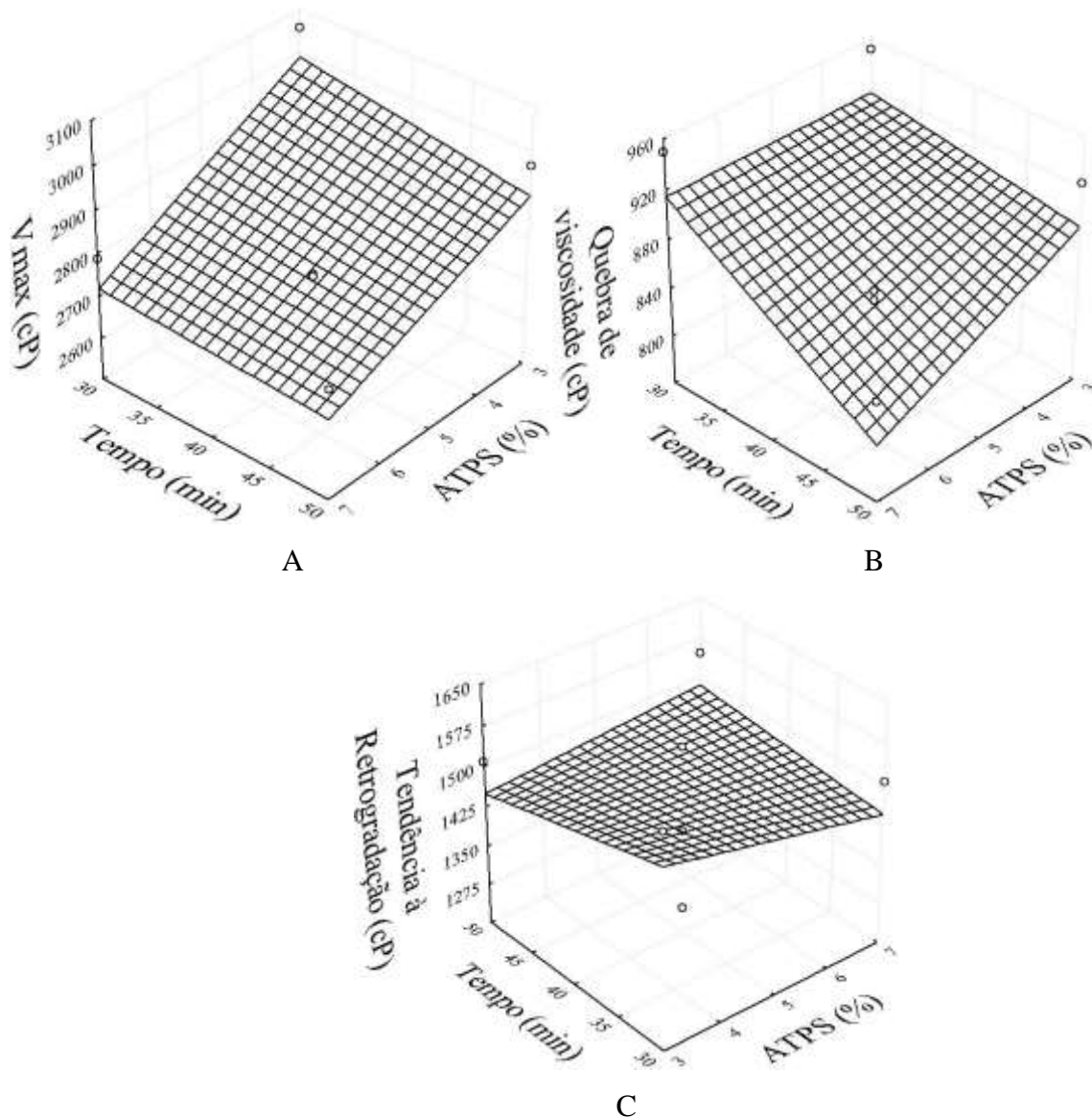


Figura 13 – Propriedades de pasta dos amidos nativo e fosfatados de *Swartzia burchelli* em função da concentração de ácido tripolifosfato de sódio (ATPS) em diferentes tempos de esterificação. A) Viscosidade máxima (Vmax), B) quebra de viscosidade e C) tendência à retrogradação.

Ao contrário do ANSB ( $BD = 2377,2$  cP), os AFSB ( $828,5 \leq BD \leq 951,9$  cP) apresentaram menores valores de quebra de viscosidade, diminuindo com o aumento dos níveis de concentração de ATPS nos diferentes tempos de esterificação (Figura 13B). Esta observação também indica que a fosfatação reforçou a estrutura granular dos amidos fosfatados. BD correlaciona com PV ( $r = 0,77$ ,  $p = 0,04$ ). Chan et al. (2010) referem que a evidente quebra de viscosidade observada em amidos modificados em comparação dos amidos nativos provavelmente se deve à estrutura enfraquecida dos grânulos durante o

processo de modificação química, facilitando a quebra da estrutura granular. Entretanto, no presente estudo observou-se que a fosfatação tornou os grânulos dos amidos mais resistentes e estáveis ao aquecimento e cisalhamento.

Por apresentar grânulos grandes de amido e muito deles danificados, esperava-se dos AFSB alta retrogradação como resultados do esfriamento de suas pastas durante o processo do RVA, já que, segundo Yuan et al. (2007) maiores valores de SB são encontrados em amidos que contêm grânulos grandes, devido à sua maior fragilidade. No entanto, estes amidos fosfatados apresentam maior estabilidade à retrogradação (1.247-1.600,5 cP) que o ANSB (1.740 cP). Não correlacionou com o tamanho dos grânulos ( $r = -0,8739$ ,  $p = 0,126$ ) e nem com o grau de cristalinidades ( $r = -0,9272$ ,  $p = 0,073$ ), por isso, atribuí-se a diminuição do SB do amido nativo após fosfatação, à natureza da estrutura molecular da amilopectina, uma vez que esta macromolécula é responsável pela retrogradação dos amidos.

A Tabela 5 mostra os valores médios de Índice de solubilidade em água (ISA) e índice de absorção de água (IAA) dos amidos nativo e fosfatados da semente de *Swartzia burchelli*.

Tabela 5 - Índice de solubilidade em água (ISA) e índice de absorção de água (IAA) dos amidos nativo e fosfatados da semente de *Swartzia burchelli* em função da concentração de ATPS e tempo de esterificação.

ATPS (%)	Tempo (min)	ISA(%)	IAA (g g <sup>-1</sup> )
	Nativo	0,22±0,01	1,94±0,04
3	30	0,37±0,03	1,96±0,01
3	50	0,38±0,01	1,99±0,02
7	30	0,57±0,01	2,06±0,01
7	50	0,65±0,03	2,07±0,03
5	40	0,46±0,00	2,00±0,00

ATPS: Ácido Tripolifosfato de Sódio

O ISA e o IAA dos amidos fosfatados aumentaram com o aumento dos níveis da concentração de ATPS e tempo de esterificação (Figuras 14A e 14B). O amido pode absorver determinada quantidade de água reversivelmente a partir da sua região amorfa, porém ele não se solubiliza em água fria como pode ser visto no ANSB que apresentou 0,22% de solubilidade. Enquanto que, em virtude da danificação do amido pelo processo de esterificação, a amilose ficou exposta à hidratação, por isso os amidos fosfatados ficaram mais solúveis (0,37-0,65%). O índice de absorção de água dos AFSB (1,96-2,07 g g<sup>-1</sup>) foi maior

que a do ANSB ( $1,94 \text{ g g}^{-1}$ ). Embora esses índices não correlacionem com o teor de fósforo ( $r < 0,40$ ,  $p > 0,37$ ), a absorção de água dos AFSB a temperatura ambiente ocorre porque os grupos fosfato, negativamente carregados, introduzidos nas cadeias de amido promovem uma redução nas forças inter-moleculares de ligação, devido à repulsão entre si (SITOHY et al. 2000, LIU et al. 1999, LAWAL 2004, BATISTA et al. 2010).

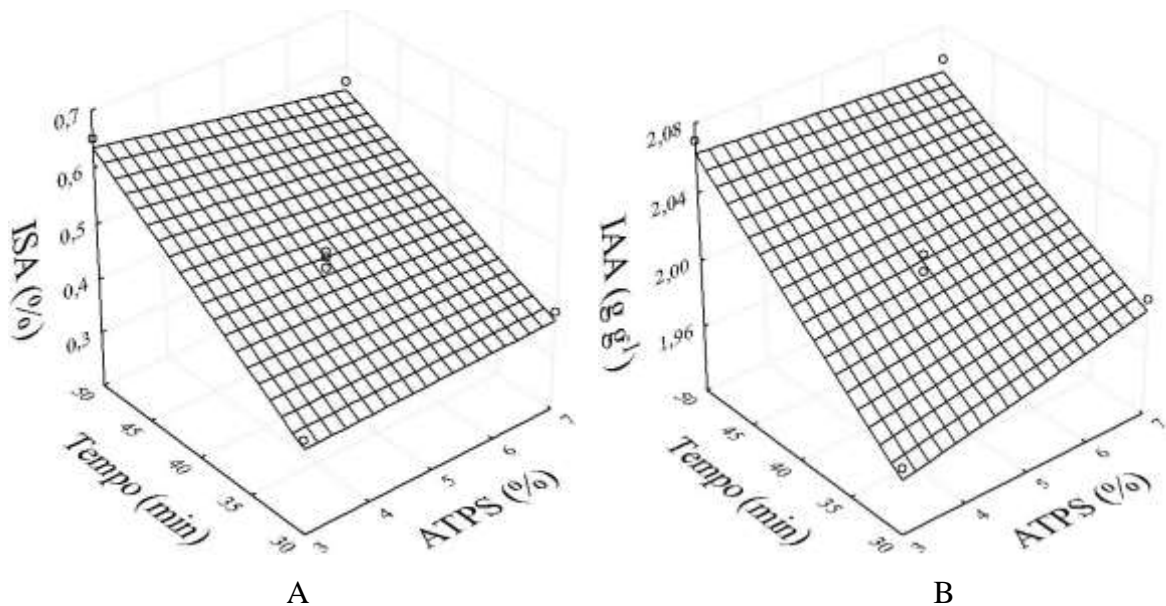


Figura 14 – A) Índice de solubilidade em água (ISA) e B) Índice de absorção de água (IAA) de amidos fosfatados de *Swartzia burchelli* em função da concentração de ácido tripolifosfato de sódio (ATPS) em diferentes tempos de esterificação.

A introdução de grupos fosfato nas moléculas de amido, provocada pelo processo de esterificação, influenciou nas propriedades físicas e reológicas do amido nativo da semente de *S. burchelli*. O amido fosfatado com 7% de ATPS e 50 minutos de tempo de esterificação foi o que apresentou maiores valores do teor de cinzas (0,32%) e fósforo (0,27%); maior grau de cristalinidade (55,3%) e tamanho dos grânulos (22,6  $\mu\text{m}$  de comprimento e 18,5  $\mu\text{m}$  de largura), maiores índices de solubilidade em água e absorção de água (0,65% e  $2,07 \text{ g g}^{-1}$ , respectivamente), e temperatura de pasta (79,13  $^{\circ}\text{C}$ ).

Os amidos fosfatados apresentaram menor tendência à retrogradação do que o ANSB e maior resistência ao aquecimento, sendo o amido fosfatado com 5% de ATPS e 40 minutos de tempo de esterificação o que obteve menor valor para viscosidade máxima (2731,0 cP), quebra de viscosidade (833,9 cP) e retrogradação (1399,1 cP). Observou-se que a fosfatação propiciou a formação de pastas mais claras. A menor retrogradação e maior percentual de



transmitância (Figura 10A) indicam que o amido fosfatado com 5% de ATPS e 40 minutos de tempo de esterificação foi o que formou pastas mais claras, justificado pelo arraste de amilose durante a fosfatação. Amidos que formam pastas mais claras são apropriados para o uso na cobertura de alimentos, usados como filmes comestíveis. Já aqueles que produzem pastas mais opacas, como o caso do ANSB, são mais apropriados para a confecção de pudins e sobremesas prontas (CIACCO et al., 1982; HOOVER, 2001; MATSUGUMA, 2006).

## 5. CONCLUSÕES

Durante a moagem das sementes da *Swartzia burchelli*, no processo de extração, forma uma espuma branca que dificulta a passagem do amido. Assim mesmo, foi indicada boa qualidade no processo de extração do amido nativo, já que, frações de cinzas, proteínas, lipídios, fibra bruta e fósforo foram pequenas.

Os amidos fosfatados de *S. burchelli* se diferenciaram do amido nativo, já que esses apresentaram maiores teores de cinzas e de fósforo, maior comprimento e largura, maior grau de cristalinidade, menores valores de temperatura de pasta, viscosidade máxima, quebra de viscosidade, tendência à retrogradação, e maiores índices de solubilidade em água e absorção de água. Entretanto, tanto o amido nativo como os fosfatados apresentaram estrutura cristalina do tipo A, e grânulos com forma arredondada e oval.

O amido fosfatado com 5% de ATPS e 40 minutos de tempo de esterificação é o mais apropriado para de uso filmes e coberturas comestíveis, pois apresenta menor retrogradação e maior transmitância, produzindo, portanto, pastas mais claras. O amido fosfatado com 7% de ATPS e 50 minutos de tempo de esterificação apresenta maior teores de cinzas e fósforo, maior cristalinidade, maiores dimensões e maior temperatura de pasta sendo mais indicado para o uso em plásticos biodegradáveis.

## 6. REFERÊNCIAS

AGUNBIADE, S.O.; LONGE, O.G. The physico-functional characteristics of starches from cowpea (*Vigna unguiculata*), pigeon pea (*Cajanus cajan*) and yambean (*Sphenostylis stenocarpa*). **Food Chemistry**, v.65, n.4, p.469-474, 1999.

AMANTE, E.R. Caracterização de amidos de variedades de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) e de Batata-doce (*Ipomoea batatas*). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Viçosa, 1986.

ANDERSON, R.A. Water absorption and solubility and amylograph characteristics of roll-cooked small grain products. **Cereal Chemistry**, v.59, n.4, p.265-269, 1982.

AOAC. **Official methods of analysis of the Association of the Official Analysis Chemists**. 16.ed. Arlington: Association of Analytical Communities, v.2. 1995.

ARAÚJO FARRO, P.C. **Biodegradáveis a partir de derivados do grau de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willdenow) na variedade “Real”**. 2008. 320 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

ASCHERI, D. P. R.; MOURA, W. S.; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P. Caracterização física e físico-química de rizomas e amido do lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*). **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.40, n.2, p.159-166, 2010.

BALAGOPALAN, C. Cassava utilization in food, feed and industry. In:HILLOCKS, R.J.; TRESH, J.M.; BELLOTTI, A.C. Cassava: biology, production and utilization. **CABInternational**, Kew, v.15, p.301-318, 2002.

BARROS, R.B. **Obtenção de amido e seus derivados**. Refinações de Milho Brasil Ltda. 1984. 35p.

BARBOSA, L.S. **Caracterização dos frutos e sementes da *Swartzia burchelli*, extração e caracterização do amido e sua aplicação na cobertura de morangos.** 2011. 117f. (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Goiás (UEG), Anapolis, 2011.

BATISTA, W.P.; SILVA, C.E.M.; LIBERATO, M.C.. Propriedades químicas e de pasta dos amidos de trigo e milho fosforilados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.30, n.1, 88-93, 2010.

BENINCA, C. Emprego de técnicas termoanalíticas na análise de amidos nativos e quimicamente modificados de diferentes fontes botânicas. 2008.74f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

BEMILLER, J. N.. Starch modification: challenges and prospects. **Starch/Starke**, v. 49, n. 4, p. 31-127, 1997.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos.** São Paulo: Varela, 1992. 151 p.

BOURTOOM, T. Edible films and coatings: characteristics and properties. **International Food Research Journal**, v.15, n.3, p.237-248, 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. Resolução RDC n. 263, de 22 de setembro de 2005. **Regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos.** Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, Seção 1, p.368-369, 23 set. 2005.

CALLEGARI-JACQUES, S.M. Bioestatística: princípios e aplicações. Porto Alegre: Artmed, 365p., 2003.

CARDOSO, C. E. L.. **Competitividade e inovação tecnológica na cadeia agroindustrial de fécula de mandioca no Brasil.** 2003. 188 f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2003.

CARNEIRO, E. Banha de Galinha: uma fruta do bioma do Cerrado. Acessado em: [http://www.caliandradocerrado.com.br/2011\\_11\\_01\\_archive.html](http://www.caliandradocerrado.com.br/2011_11_01_archive.html)

CEREDA, M. P. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. 221 p. (Série: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino-americanas, v.1).

CEREDA, M.P.; GUERREIRO, L.M.R.; LEONEL, M.; SARMENTO, S.B.S. Extration and Characterization of Biri Starch (*Canna edulis*). **Brazilian Journal of Food Technology**. 5. p. 27-32. 2002.

CEREDA, M. P. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. 711 (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas, v.3).

CHAN, H.T.; BHAT, R.; KARIM, A.A. Effects of sodium dodecyl sulphate and sonication treatment on physicochemical properties of starch. **Food Chemistry**, v.120, p.703-709, 2010.

CHATAKANONDA, P.; VARAVINIT, S.; CHINACHOTI, P. Relationship of gelatinization and recrystallization of cross-linked rice to glass transition temperature. **Cereal Chemistry**, v.77, n.3, p.315-319, 2000.

CHUNG, H.J.; LIU, Q.; HOOVER, R.; WARKENTIN, T.D.; VANDENBERG, B. In vitro starch digestibility, expected glycemic index, and thermal and pasting properties of flours from pea, lentil and chickpea cultivars. **Food Chemistry**, v.111, p.316-321, 2008.

CIACCO, C.F. **Fabricação de amido e sua utilização**. Secretária de Indústria e Comércio, Ciência e Tecnologia, (Tecnologia Agroindustrial, 7). São Paulo, 1982.

DEMIATE, I.M.; DUPUY, N.; HUVENNE, J.P.; CEREDA, M.P.; WOSIACKI, G. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v.42, n.2, p.149-158, 2000.

DENARDIN, C.C.; SILVA, L.P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v.39, n.3, p.945-954, 2009.

DHANAPAL, A.; SASIKALA P.; RAJAMANI, L.; KAVITHA V.; YAZHINI. G.; BANU, M. S. Edible films from Polysaccharides. **Food Science and Quality Management**, v.3, p.9-17, 2012.

EERLINGEN, R.C.; DELCOUR, J.A. Formation, analysis, structure and properties of type III enzyme resistant starch. **Journal of Cereal Science**, Londres, v.22, n.2, p.129-138, 1995.

ELLIS, R.P; COCHRANE, M.P.; DALE, M.F.B.; DUFFUS, C.M.; LYNN, A.; MORRISON, I. M.; PRENTICE, R.D.M.; SWANSTON, J.S.; TYLLER, S.A. Starch Production and Industrial Use. **Journal Science of Food Agricultural**, v.77, p.289-31, 1998.

FENIMAN, C. M. **Caracterização de raiz de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) do cultivar JAC 576-70 quanto à cocção, composição química e propriedades do amido em duas épocas de colheita**. 2004. 99f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION - FDA. **Food starch modified: code of federal regulation**. Washington, v.3, 2007.

FRANCO, C. M. L.; DAIÚTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; CEREDA, M. P.; VILPOUX, O.; SARMENTO, S. B. S. Metodologia de análise se amido. In: **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. v.1 cap.9, p.184-203. (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino-Americanas).

GALLANT, D. J.; BEWA, H.; BUY, Q. H.; BOUCHET, B.; SZYLIT, O; SEALY, L. On ultrastructural and nutritional aspects of some tropical tuber starches. **Starch/ Stärke**, v.34, n.8, p.255-262, 1982.

GERNAT, C.; RODOSTA, S.; DAMASCHUN, G.; SCHIERBAUM, F. Supramolecular structure of legume starches revealed by x-ray scattering. **Starch/starke**, v.42, n.5, p.175-178, 1990.

HERNÁNDEZ-MEDINA, M.; TORRUCO-UCO, J.G.; CHEL-GUERRERO, L.; BETANCUR-ANCONA, D. Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.28, n.3, p.718-726, 2008.

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

IAL-INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4ª ed. Dig. SP: **Instituto Adolfo Lutz**, 2008.

ISHIGURO, K.; NODA, T.; KITAHARA, K. Retrogradation of sweetpotato starch. **Starch/Stärke**. v.52, n.1, p.13-17. 2000.

JACOBS, H.; DELCOUR, J.A. Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure: A review. **Journal of agricultural and food chemistry**, v.46, n.8, p.2895-2905, 1998.

JANE, J.; KASEMSUWAN, T.; LEAS, S.; IA, A.; ZOBEL, H.; ROBYT, J.F. Anthology of starch granule morphology by scanning electron microscopy. **Starch/Starke**, v.46, 4.ed, p.322-345, 1994.

JAYAKODY, L.; HOOVER, R.; LIU, Q.; DONNER, E. Studies on tuber starches. II. Molecular structure, composition and physicochemical properties of yam (*Dioscorea* sp.) starches grown in Sri Lanka. **Carbohydrate Polymers**, v.69, n.1, p.148-163, 2007.

KARIM, A.A.; TOON, L.C.; LEE, V.P.; ONG, W.Y.; FAZILAH, A.; NODA T. Effects of phosphorus contents on the gelatinization and retrogradation of potato starch. **Journal of Food Science**, v.72; p.132-138, 2007.

KASIRAJAN, S.; NGOUAJIO, M. Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications: A review. **Agronomy for Sustainable Development**, Paris, v.32, n.2, p.501-529, 2012.

KHURI, A.I., CORNELL, J.A. **Response Surfaces**, Marcel Dekker, New York, NY, 1987.

KROGARS, K. **Aqueous-based amylose-rich maize starch solution and dispersion- a study on free films and coatings**. 2003. 46f. Dissertação (graduação) - Faculty of Science of the University of Helsinki, Helsinki, 2003.

LATNER, K.; O'KRAY, C.; JIANG, J. **China, peoples republic of bio-fuels an alternative future for agriculture 2006**. USDA Foreign Agricultural Service. Global Agriculture Information Network (GAIN), Report Number: CH6049, 2006. 14p.

LAWAL, O. S. Succinyl and acetyl starch derivatives of a hybrid maize: Physicochemical characteristics and retrogradation properties monitored by differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Research**, v.339, p.2673–2682, 2004.

LEONEL, M. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânica. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.3, p.579-588, 2007.

LEONEL, M.; SARMENTO, S.B.S.; CEREDA, M.P. Processamento da araruta (*Maranta arundinacea*) para extração e caracterização da fração amilácea. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.5, p.151-155, 2002.

LEONEL, M.; SARMENTO, S.B.S. Características dos rizomas e amido de araruta (*Maranta arundinacea*) em diferentes estágios de desenvolvimento da planta. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.8, p.93-98, 2004.

LIMA, N.B.B; CABRAL, T.B.; NETO, R.P.C.; TAVARES, M.I.B.; PIERUCCI, A.P.T. Estudo do amido de farinhas convencionais comestíveis. *Polímeros*, São Carlos, v.22, n.5, out., 2012.

LIMBERGER, V.M.; SILVA, L.P.; EMANUELLI, T.; COMARELA, C.G.; PATIAS, L.D. Modificação química e física do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos. **Química Nova**, v.31, n.1, p.84-88, 2008.



LINDEBOOM, N.; CHANG, P.R.; TYLER, R.T. Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: a review. **Starch/Stärke**, v.56, n.3-4, p.89-99, 2004.

LIU, H.; RAMSDEN, L.; CORKE, H. Physical properties and enzymatic digestibility of phosphorylated ae, wx, and normal maize starch prepared at different pH levers. **Cereal Chemistry**, v. 76, n. 6, 938-943, 1999.

LOBO, A.R.; SILVA, G.M. de L. Amido resistente e suas propriedades físicoquímicas. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 16, n. 2, p. 219-226, abr./jun. 2003.

LORENZI, H. **Árvores Brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil**. 4. ed. São Paulo: Instituto Plantarum, 2002. 368 p.

MANSANO, V.F.; LEWIS, G.P.; TOZZI, A.M.G.A. *Swartzia burchelli* (Leguminosae-Papilionoideae) from Goiás, Brazil; a new name for a taxon proposed by Bentham. **Kew Bull**, v.57, n.3, p.635-638, 2002.

MARCON, M.J.A.; AVANCINI, S.R.P.; AMANTE, E.R. **Propriedades químicas e tecnológicas do amido de mandioca e do polvilho azedo**. Florianópolis: Editora da UFSC, 2007. 101p.

MARQUI, S.R.; LEMOS, R.B.; SANTOS, L.A.; GAMBOA, I.C.; CAVALHEIRO, A.J.; BOLZANI, V.S.; SILVA, D.H.S. Saponinas Antifúngicas de *Swartzia langsdorffii*. **Química Nova**, v.31, n.4, p.828-831, 2008.

MATSUGUMA, L.S. **Caracterização do amido de mandioquinha salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) nativo e modificado por oxidação**. 2006. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.

MENDONÇA, H.A. de; MOURA, G. de M.; CUNHA, E.T. Avaliação de genótipos de mandioca em diferentes épocas de colheita no Estado do Acre. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.38, n.6, p.1-8, 2003.

MING, Z.; MORRIS, C.F.; BATEY, I.L.; WRIGLEY, C.W. Sources of variation for starch gelatinization, pasting, and gelation properties in wheat. **Cereal Chemical**, v.74, p.63-71, 1997.

MOJOVIĆ, L.; NIKOLIĆ, S.; RAKIN, M.; VUKASINOVIĆ, M. Production of bioethanol from corn meal hydrolyzates, **Fuel**, v.85, n.12-13, p.1720-1755, 2006.

MOORTHY, S. N. **Tropical sources of starch**. In: ELIASSON, A. C. Starch in food: Structure, function and application CRC Press, Inc., Boca Raton, cap.11, 2004.

MORIKAWA, K.; NISHINARI, K. Effects of concentrations dependende of retrogradation behaviour of dispersions for native and chemically modified potato starch. *Food Hydrocolloids*, v. 14, p. 386-401, 2000.

MOURA, W. S. **Extração e caracterização do amido do hedychium coronarium e elaboração de filmes biodegradáveis**. 2008. 96f. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) - Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2008.

MUCCILO, R.C.S.T. Caracterização e avaliação de amido nativo e modificado de Pinhão mediante provas funcionais e térmicas. 2009. 156 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

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

NABESHIMA, H. A.; EL-DASH, A. Modificação química da farinha de arroz como alternativa para o aproveitamento dos subprodutos do beneficiamento do arroz. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v.22, n.1, p.107-120, 2004.

NAKASON, C.; KAESMAN, A.; HOMSIN, S.; KIATMJORWONG, S. Rheological and curing behavior of reactive blending. I. Maleated natural rubber-cassava starch. *Journal of Applied Polymer Science*, v.81, p.2803-2813, 2001.

NATIONAL STARCH & CHEMICAL INDUSTRIAL Ltda. **Como escolher: um guia profissional para amidos alimentícios**. São Paulo, 8, 1997.

NETO, R.B. Raio-X In. CANEVAROLO JR., S.V., ed. **Técnicas de Caracterização de polímeros**. São Paulo: Artiber Editora, p.41-60, 2003.

NODA, T.; KOTTEARACHCHI, N.S.; TSUDA, S.; MORI, M.; TAKIGAWA, S.; MATSUURA-ENDO, C; KIN, S.J.; HASHIMOTO, N.; YAMAUCHI, H. Starch phosphorus content in potato (*Solanum tuberosum* L.) cultivars and its effect on other starch properties. **Carbohydrate Polymers**, v.68, n.4, p.793-796, 2007.

OLIVEIRA, T.M. **Desenvolvimento e avaliação de filme biodegradável de polietileno incorporado de amido de grão-de-bico (*Cicer arietinum* L.)**. 2007.127f. Dissertação (Magister Scientiae) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

PASCHALL, E.F. **Phosphation with organic phosphate salts**. In: WHIISTLER, R. E. L. (ed). *Methods in carbohydrate chemistry*. New York: Academic Press, v.4. p.294-296, 1964.

PASSAUER, L.; LIEBNER, F.; FISCHER, K. Synthesis and properties of novel hydrogels from cross-linked starch phosphates. **Macromolecular Symposia**, v.244, p.180–193, 2006.

PEREIRA, L. B. **Caracterização de suspensões e géis de amido de amaranto- efeito da adição de sacarose e NaCl nas propriedades reológicas e térmicas**. 2004. 167f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

PEREIRA, L.D.; ASCHERI, D. P. R.. **Caracterização do amido nativo e modificação química do amido da Fruta-de-lobo (*Solanum Lycocarpum*) com tripolifosfato de sódio**. 2011. 84 f. Tese (Mestrado em Ciências Moleculares) – Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2011.

PERONI, F. H. G. **Características estruturais e físico-químicas de amido obtidos de diferentes fontes botânicas**. 2003. 107 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2003.

PRIELER, S.; FISCHER, G. Agricultural by-products associated with biofuel production chains. Report D5.1, Laxenburg: **Elobio**, 2009. 14p.

[http://www.elobio.eu/fileadmin/elobio/user/docs/DeliverableE\\_5.1.pdf](http://www.elobio.eu/fileadmin/elobio/user/docs/DeliverableE_5.1.pdf).

REYES, A. E. L. **Árvores Úteis: Pacová-de-macaco**. Trilhas da ESALQ-USP, CIAGRI-USP, 2003.

RINDLAV, A.; HULLEMAN, S.H.D; GATENHOLM, P. Formation of starch films with varying crystallinity. **Carbohydrate Polymers**. v.34, n.1-2, p.25-30. 1997.

ROESLER, R; MALTA, L.G.; CARRASCO, L.C.; HOLANDA, R.B.; SOUSA, C.A.S.; PASTORE, G.M.. Atividade Antioxidante de Frutos do Cerrado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.27, n.1, Jan./Mar., 2007.

ROSENTHAL, F.R.T.; MELLO, A.P.; PELEGRINO, S.L.; NAKAMURA, T. Amido de mandioca. Estudo de estrutura em variedades de Minas Gerais. **Revista Brasileira Tecnológica**, v.4, p.7-17, 1973.

SAJILATA, M.G.; SINGHAL, R.S.; KULKARNI, P.R. Resistant Starch: A review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**. v.5, p.1-16, 2006.

SANDHU, K.S., LIM, S.T. Structural characteristics and in vitro digestibility of Mango Kernel Starches (*Mangifera indica* L.). **Food Chemistry**, v.107, p.92-97, 2008.

SANDHU, K.S.; SINGH, N. Some properties of corn starches II-Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. **Food Chemistry**, v.101, p.1499-1507, 2007.

SANDLER, S. R.; Karo, W.; Bonesteel, J.; Pearce, E.M. **Polymer Synthesis and Characterization**. London: Academic Press, 1998.

SATIN, M. Functional Properties of Starches. **Journal of Food Science**. v.32, p.178-185, 2000.

SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; ATHAYDE, M. L. Saponinas. In: SIMÕES, C. M.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 3 ed. Porto Alegre: Ed. UFGRS/Ed. UFSC. cap.27, p.597-619, 2001.

SEBIO, L. **Efeito de alguns parâmetros operacionais de extrusão nas propriedades físico-químicas da farinha de inhame (*Dioscoria rotundata*)**. 106p. 1996. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

SILVA, J.R.; ASSUMPCAO, R.; VEGRO, C.L.R. A insercao do amido de mandioca no mercado de amido. **Informações Econômicas**, v.30, p.31-41, 2000.

SILVA, O.G. TAKIZAWA, F.F.; PEDROSO, R.A.; FRANCO, C.M.L.; LEONEL, M.; SARMENTO, S.B.S; DEMIATE, I.M. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.26, n.1, jan./mar., p.188-197, 2006.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000. 460 p.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N.S.; GILL, B.S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v.81, n.2, p.219–231, 2003.

SITOHY, M.Z.; LABIB, S.M.; EL-SAADANY. S.S.; RAMADAN, M. F.; Physicochemical properties of different types of starch phosphate monoesters. **Starch/Stärke**. v.52, n.4, 101-105, 2000.

SRIBURI, P.; HILL, S. E. Extrusion of cassava starch with either variations in ascorbic acid concentration or pH. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 35, n. 2, p. 141-154, 2000.

SRICHUWONG, S.; SUNARTI, T.C.; MISHIMA, T.; ISONO, N.; HISAMATSU, M. Starches from different botanical sources II: Contribution of starch structure to swelling and pasting properties. *Carbohydrate Polymers*, v.62, n.1, p.25–34, 2005.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. Inglaterra: John Wiley & Sons, 224 p. 2004.

SWINKELS, J.J.M. Industrial starch chemistry: Properties, modification and application of starches. **Veendam: AVEBE**, 48, 2002.

TANG, H.; MITSUNAGA, T.; KAWAMURA, Y. Molecular arrangement in blocklets and starch granule architecture. *Carbohydrate Polymers*, v.63, n.4, p.555-560, 2006.

TESTER, R.F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch – composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, v.39, n.2, p.151-165, 2004.

THOMAS, D.J., ATWELL, W. **Starches: Practical Guides for the Food Industry**. Minnesota: Eagan Press, 1999. 94p.

VIGNEAU, E.; LOISEL, C.; DEVAUX, M.F.; CANTONI, P. Number of particles for the determination of size distribution from microscopic images. *Powder Technology*, v.107, n.3, p.243-250, 2000.

XIAO, H.; LIN, Q.; LIU, G.W.; WU, Y.; TIAN, W.; WU, W.; FU, X. Physicochemical properties of chemically modified starches from different botanical origin. *Scientific Research and Essays*, v.6, n.21, p.4517-4525, 2011.

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

WHISTLER, R.L., DANIEL, J.R. Carbohydrates. In: FENNEMA, O.R. **Food Chemistry**. 10ªed. New York: Mareei Dekker, 1984. cap.3. p. 69-137.

WU, H.H.; SARKO, A. The double-helical molecular structure of crystalline Bamylose. **Carbohydrate Research**, v.61, p.27-40, 1978.

YUAN, Y.; ZANG, L.; DAI, Y.; YU, J. Physicochemical properties of starch obtained from *Dioscorea nipponica* Makino comparison with others tubers starch. **Journal of Food Engeneering**, v.82, p.436-442, 2007.

ZAMBRANO, F.; CAMARGO, C.R.O. Otimização das Condições de Hidrólise Ácida de Amido de Mandioca para Obtenção de Substituto de Gordura. **Brazilian Journal Food Technology**, v.4, p.147-154, 2001.

ZENG, M.; MORRIS, C.F.; BATEY, I.L.; WRIGLEY, C.W. Sources of variation for starch gelatinization, pasting and gelation properties in wheat. **Cereal Chemistry**, v.74, n.1, p.63-71, 1997.

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Composition and functional properties of rice. **International Journal of Food Science and Technology**, v.37, p.849-868, 2002.

ZOBEL, H.F.; YOUNG, S.N.; ROCCA, L.A. Starch gelatinization: An X-ray diffractionstudy. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v.65, n.6, p.443-446, 1988.

## APÊNDICE

APÊNDICE A: Teste de análise de variância para teor de fósforo dos amidos fosfatados da semente da *Swartzia burchelli* em relação à concentração de ATPS e ao tempo de esterificação.

Fonte de variação	SQ	g.l.	MQ	F	p
Teor de Fósforo					
ATPS (%)	0,016108	1	0,016108	759,3587	< 0,01**
ATPS (%) <sup>2</sup>	0,000010	1	0,000010	0,4781	0,51
Tempo (min)	0,000776	1	0,000776	36,5896	< 0,01**
Tempo (min)*ATPS	0,000010	1	0,000010	0,4523	0,52
Erro	0,000191	9	0,000021		
Total	0,017095	13			

APÊNDICE B: Teste de análise de variância para teor de cinzas dos amidos fosfatados da semente da *Swartzia burchelli* em relação à concentração de ATPS e ao tempo de esterificação.

Fonte de variação	SQ	g.l.	MQ	F	p
Cinzas					
ATPS (%)	0,04419	1	0,044187	12115,42	< 0,01**
ATPS (%) <sup>2</sup>	0,00004	1	0,000043	11,72	0,008**
Tempo (min)	0,00165	1	0,001650	452,36	< 0,01**
Tempo (min)*ATPS	0,00020	1	0,000203	55,76	< 0,01**
Erro	0,00003	9	0,000004		
Total	0,04612	13			

APÊNDICE C: Teste de análise de variância para comprimento dos grânulos dos amidos fosfatados da semente da *Swartzia burchelli* em relação à concentração de ATPS e ao tempo de esterificação.

Fonte de variação	SQ	g.l.	MQ	F	p
Comprimento					
ATPS (%)	1,88503	1	1,88503	1395,86	< 0,01**
ATPS (%) <sup>2</sup>	0,03176	1	0,03176	23,52	< 0,01**
Tempo (min)	1,69894	1	1,69894	1258,05	< 0,01**
Tempo (min)*ATPS	19,11681	1	19,11681	14155,87	< 0,01**
Erro	0,01215	9	0,00135		
Total	22,74470	13			



APÊNDICE D: Teste de análise de variância para largura dos grânulos dos amidos fosfatados da semente da *Swartzia burchelli* em relação à concentração de ATPS e ao tempo de esterificação.

Fonte de variação	SQ	g.l.	MQ	F	p
Largura					
ATPS (%)	0,028800	1	0,028800	9,212	0,014*
ATPS (%) <sup>2</sup>	1,648152	1	1,648152	527,187	< 0,01**
Tempo (min)	0,105800	1	0,105800	33,842	< 0,01**
Tempo (min)*ATPS	6,265800	1	6,265800	2004,213	< 0,01**
Erro	0,028137	9	0,003126		
Total	8,076689	13			

APÊNDICE E: Teste de análise de variância para graus de cristalinidade dos amidos fosfatados da semente da *Swartzia burchelli* em relação à concentração de ATPS e ao tempo de esterificação.

Fonte de variação	SQ	g.l.	MQ	F	p
Cristalinidade					
ATPS (%)	55,6513	1	55,65125	115140,5	< 0,01**
ATPS (%) <sup>2</sup>	53,8334	1	53,83339	111379,4	< 0,01**
Tempo (min)	6,6613	1	6,66125	13781,9	< 0,01**
Tempo (min)*ATPS	23,4613	1	23,46125	48540,5	< 0,01**
Erro	0,0044	9	0,00048		
Total	139,6115	13			

APÊNDICE F: Teste de análise de variância para temperatura de pasta dos amidos fosfatados da semente da *Swartzia burchelli* em relação à concentração de ATPS e ao tempo de esterificação.

Fonte de variação	SQ	g.l.	MQ	F	p
Temperatura de Pasta					
ATPS (%)	0,057800	1	0,057800	0,29404	0,600811
ATPS (%) <sup>2</sup>	5,779438	1	5,779438	29,40098	< 0,01**
Tempo (min)	0,057800	1	0,057800	0,29404	0,600811
Tempo (min)*ATPS	2,247200	1	2,247200	11,43189	< 0,01**
Erro	1,769157	9	0,196573		
Total	9,911395	13			

APÊNDICE G: Teste de análise de variância para viscosidade máxima dos amidos fosfatados da semente da *Swartzia burchelli* em relação à concentração de ATPS e ao tempo de esterificação.

Fonte de variação	SQ	g.l.	MQ	F	p
Viscosidade Máxima					
ATPS (%)	116258,4	1	116258,4	2989502104,98	< 0,01**
ATPS (%) <sup>2</sup>	88045,9	1	88045,9	2264038069,67	< 0,01**
Tempo (min)	7369,0	1	7369,0	189488049,31	< 0,01**
Tempo (min)*ATPS	1934,4	1	1934,4	49742226,51	< 0,01**
Erro	0,0	9	0,0		
Total	213607,7	13			

APÊNDICE H: Teste de análise de variância para quebra de viscosidade dos amidos fosfatados da semente da *Swartzia burchelli* em relação à concentração de ATPS e ao tempo de esterificação.

Fonte de variação	SQ	g.l.	MQ	F	p
Quebra de Viscosidade					
ATPS (%)	3436,21	1	3436,21	88359556	< 0,01**
ATPS (%) <sup>2</sup>	23633,66	1	23633,66	607722662	< 0,01**
Tempo (min)	9261,61	1	9261,61	238155555	< 0,01**
Tempo (min)*ATPS	3128,41	1	3128,41	80444699	< 0,01**
Erro	0,00	9	0,00		
Total	39459,87	13			

APÊNDICE I: Teste de análise de variância para retrogradação dos amidos fosfatados da semente da *Swartzia burchelli* em relação à concentração de ATPS e ao tempo de esterificação.

Fonte de variação	SQ	g.l.	MQ	F	p
Retrogradação					
ATPS (%)	1653,13	1	1653,13	42508937,97	< 0,01**
ATPS (%) <sup>2</sup>	68671,97	1	68671,97	1765851139,20	< 0,01**
Tempo (min)	1431,13	1	1431,13	36800365,27	< 0,01**
Tempo (min)*ATPS	8256,12	1	8256,12	212300404,06	< 0,01**
Erro	0,00	9	0,00		
Total	80012,35	13			

APÊNDICE J: Teste de análise de variância para índice de solubilidade em água dos amidos fosfatados da semente da *Swartzia burchelli* em relação à concentração de ATPS e ao tempo de esterificação.

Fonte de variação	SQ	g.l.	MQ	F	p
			ISA		
ATPS (%)	0,110450	1	0,1104500	284014,3	< 0,01**
ATPS (%) <sup>2</sup>	0,003621	1	0,0036214	9312,2	< 0,01**
Tempo (min)	0,004050	1	0,0040500	10414,3	< 0,01**
Tempo (min)*ATPS	0,002450	1	0,0024500	6300,0	< 0,01**
Erro	0,000003	9	0,0000004		
Total	0,120575	13			

APÊNDICE K: Teste de análise de variância para índice de absorção de água dos amidos fosfatados da semente da *Swartzia burchelli* em relação à concentração de ATPS e ao tempo de esterificação.

Fonte de variação	SQ	g.l.	MQ	F	p
			IAA		
ATPS (%)	0,016200	1	0,016200	959,2105	< 0,01**
ATPS (%) <sup>2</sup>	0,002058	1	0,002058	121,8553	< 0,01**
Tempo (min)	0,000800	1	0,000800	47,3684	< 0,01**
Tempo (min)*ATPS	0,000200	1	0,000200	11,8421	< 0,01**
Erro	0,000152	9	0,000017		
Total	0,019410	13			