

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MOLECULARES

**CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO NATIVO E MODIFICAÇÃO
QUÍMICA DO AMIDO DA FRUTA-DE-LOBO (*Solanum
lycocarpum*) COM TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO**

Luciane Dias Pereira
Orientador: Dr. Diego Palmiro Ramirez Ascheri

Dissertação apresentada ao corpo docente do programa de mestrado em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás. Área de concentração: físico-química molecular.

ANÁPOLIS – GOIÁS
MARÇO – 2011

Pereira, Luciane Dias.

Caracterização do amido nativo e modificação química do amido da fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum*) com tripolifosfato de sódio. - 2011.

63 f. il.

Orientador: Prof. Dr. Diego Palmiro Ramirez Ascheri.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás, 2011.

1. Palavras Chaves. 2. amido. 3. modificação química. 4. fosfatação. 5. propriedades físico-química. 6. propriedades funcionais.

CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO NATIVO E MODIFICAÇÃO
QUÍMICA DO AMIDO DA FRUTA-DE-LOBO (*Solanum lycocarpum*)
COM TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO

Luciane Dias Pereira

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Mestrado em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Data: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Diego Palmiro Ramirez Ascheri
Orientador

Dr. Guilherme Roberto de Oliveira
Membro da banca

Dra. Máisa Borges Costa
Membro da banca

ANÁPOLIS – GOIÁS
MARÇO – 2011

Aos meus pais, esposo,
irmãs e sobrinhos, pessoas
que tanto amo...

A CAPES pela bolsa de estudo concedida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado esta oportunidade.

Aos meus pais e minhas irmãs, pelos apoios incondicionais, incentivos e amor em todos os momentos da minha vida.

Ao meu esposo, por estar sempre ao meu lado e acreditar em mim. Enfim, a toda a minha família, pela compreensão e carinho.

Ao meu orientador Diego, pelo apoio, incentivo e auxílio na realização deste trabalho.

Aos meus amigos, professores que me acompanharam durante estes anos de estudo.

A CAPES pela bolsa de estudo concedida durante o tempo de estudo no mestrado.

CURRICULUM VITAE

FORMAÇÃO ACADÊMICA:

- Bacharel em Química Industrial – Universidade Estadual de Goiás: 2004 – 2008.
- Licenciatura em Química – Universidade Estadual de Goiás, cursando.

ATUAÇÃO PROFISSIONAL:

- Estágio supervisionado em Ciências de Alimentos, com atividades pertinentes a área de Qualidade de Grãos, Embrapa Arroz e Feijão – Santo Antônio de Goiás: 2008.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR:

- Curso em Macromoléculas como Alvos para Produção de Fármacos: Obtenção e Caracterização de Proteínas, São Carlos–SP, 2006.
- Curso em Descoberta de Novos Fármacos: Estratégias Clássicas e Racionais São Carlos–SP, 2006.
- Curso em Análise e Gestão de Resíduos Perigosos - UEG, 2005.
- Curso em Introdução a Química de Produtos Naturais - UEG, 2005.
- Curso em Tecnologia de Amidos - UEG, 2006.
- Curso em Síntese Orgânica em Fase Sólida e Química Combinatória Aplicada ao Desenvolvimento de Fármacos - UEG, 2006.
- Curso em Métodos Analíticos Aplicados ao Controle de Qualidade da Água Potável - UEG, 2006.
- Curso de Aperfeiçoamento Profissional em Sistema de vapor – SENAI, 2006.
- Monitora da disciplina Físico-Química Experimental, no curso de Química Industrial – UEG, 2006.

PUBLICAÇÕES:

- Publicação de Trabalho em Congresso (Elaboração da farinha do bagaço de jabuticaba e sua incorporação em biscoitos) – Salvador.

- Publicação de Trabalho na 3ª Semana da Química da UEG (Transferência de Calor em Óleos Lubrificantes SAE 20W-50”) – UEG.
- Publicação de Trabalho no IV Seminário de Iniciação Científica (Aplicação de Modelos de Respostas Aleatorizadas na Estimação da Proporção de Usuários de Drogas Ilícitas) – UEG.
- Publicação de Trabalho no VI Seminário de Iniciação Científica (Viabilidade de testes Indiretos para caracterização da qualidade culinária de arroz) – UEG.
- Publicação em Revista Scientia Agraria (UFPR) calidad del arroz de tierras altas en función del tiempo de cocción y del cultivar de arroz, v. 11, p. 1-11, 2010.

INICIAÇÃO CIENTÍFICA:

- Caracterização Físico-química e Funcional da farinha de bagaço de jabuticaba e sua utilização em biscoitos – UEG.
- Aplicação de Modelos de Respostas Aleatorizadas na estimação da proporção de usuários de drogas ilícitas – UEG.
- Viabilidade de testes indiretos para caracterização da qualidade culinária de arroz, realizado na Embrapa Arroz e Feijão – Santo Antônio de Goiás.

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO NATIVO E MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO AMIDO DA FRUTA-DE-LOBO (*Solanum lycocarpum*) COM TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO.

O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos do tempo de reação e da concentração de tripolifosfato de sódio sobre a fosfatação, propriedades físicas e químicas e propriedades funcionais através da modificação química (fosfatação) do amido da fruta-de-lobo. O amido da fruta-de-lobo nativo foi modificado variando a concentração de tripolifosfato de sódio e os tempos de reação com intuito de estabelecer limites de fósforo adequados para uso em alimentos, de acordo com o *Codex Alimentarius* em que os amidos modificados com fosfato devem apresentar teor de fósforo residual de no máximo 0,4%. Os resultados demonstraram um aumento do teor de fósforo obtendo-se o máximo de acordo com a legislação no tempo de 40 min com 7% de tripolifosfato de sódio, o modelo matemático de segunda ordem indicou que ambos os fatores estudados influenciam na fosfatação do amido devido a interação destas variáveis independentes. O amido que foi extraído da fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum*) apresentou pureza 99,31% de amido. Das propriedades físicas e químicas do amido nativo e modificado com concentrações de tripolifosfato de sódio e tempos de reação nas proporções de 5/20; 11/30 e 7/40, respectivamente, foram determinados a composição centesimal, teor de fósforo, teor de amido, amilose e a forma e tamanho dos grânulos de amido. O delineamento experimental foi ao acaso e aplicou-se uma regressão linear múltipla. A modificação química do amido provocou aumento dos teores de fósforo e cinzas e diminuição dos teores de amido e amilose, conseguindo-se experimentalmente maior fosfatação de acordo com a legislação no tempo de 40 min a 7% de tripolifosfato de sódio. As propriedades funcionais foram analisadas nas amostras com concentrações de tripolifosfato de sódio e tempos de reação nas proporções de 11/30 e 7/40, respectivamente. Do amido nativo e modificados foram determinados a densidade, poder de inchamento, índice de solubilidade, caracterização do gel, turbidez, sinérese, viscosidade de pasta, análise calorimétrica. O amido nativo da fruta-de-lobo apresentou densidade $1,86 \text{ g.mL}^{-1}$ e a modificação diminuiu a densidade do amido nativo. O poder de inchamento e o índice de solubilidade do amido nativo e modificados apresentaram diferenças significativas a partir da temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$. A modificação diminuiu a absorvância porque facilita a passagem da luz. A sinérese foi influenciada pela modificação, ocorreu um aumento com o número do ciclo de armazenamento, e uma diminuição com a modificação química. Os amidos modificados apresentaram maior viscosidade de pasta do que o amido nativo devido os mesmos possuírem maior poder de inchamento e índice de solubilidade em água. A análise calorimetria do amido nativo e dos modificados apresentaram menores valores em relação às temperaturas de pasta obtidas pelo RVA.

Palavras-chave: amido, modificação química, fosfatação, propriedades físico-química, propriedades funcionais.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF NATIVE STARCH AND CHEMICAL MODIFICATION OF STARCH FRUIT-OF-WOLF (*Solanum lycocarpum*) with sodium tripolyphosphate.

The aim of this study was to evaluate the effects of reaction time and concentration of sodium tripolyphosphate on phosphating, chemical and physical properties and functional properties by chemical modification (phosphorylation) of starch from the fruit-of-wolf. The starch in the fruit-of-native wolf was modified by varying the concentration of sodium tripolyphosphate and reaction times in order to establish limits on phosphorus suitable for use in foods, according to the Codex Alimentarius in the phosphate-modified starches are present residual phosphorus content of up to 0.4%. The results showed an increase of phosphorus content on getting the maximum under the law in time of 40 min with 7% sodium tripolyphosphate, the second-order mathematical model indicated that both studied factors influencing the phosphorylation of starch due the interaction of these independent variables. The starch was extracted from the wolf's fruit (*Solanum lycocarpum*) had a purity of 99.31% starch. Of physical and chemical properties of native starch and modified with concentrations of sodium tripolyphosphate and reaction time in the proportions of 5 / 20, 11/30 and 7 / 40, respectively, were determined the chemical composition, phosphorus content, starch content, amylose and the shape and size of starch granules. The experimental design was randomized and applied a multiple linear regression. Chemical modification of starch resulted in increased levels of phosphorus and ash, and decreased amounts of starch and amylose, achieving greater phosphorylation experimentally according to the law in time of 40 min to 7% of sodium tripolyphosphate. The functional properties were analyzed in samples with concentrations of sodium tripolyphosphate and reaction time in the proportions of 11/30 and 7/40, respectively. Native and modified starch were determined density, swelling power, solubility index, characterization of the gel, turbidity, syneresis, paste viscosity, calorimetric analysis. The starch fruit native wolf's had a density 1.86 g.mL⁻¹ and the modification reduced the density of native starch. The swelling power and solubility index of native starch and modified significantly different from the temperature of 60 °C. The modification decreased the absorbance because it facilitates the passage of light. The syneresis was influenced by the change, an increase in the number of cycle storage, and a decrease in the chemical modification. The modified starches had higher paste viscosity than native starch because they have higher swelling power and solubility index in water. The calorimetric analysis of native starch and modified showed lower values in relation to dough temperatures obtained by RVA.

Keywords: starch, chemical modification, phosphorylation, physico-chemical, functional properties.

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	ix

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. FRUTA-DE-LOBO	3
2.2. AMIDO	4
2.3. AMIDO MODIFICADO	7
2.3.1. Amidos <i>cross-linking</i> ou de ligações cruzadas	9
2.3.2. Considerações gerais	10
2.3.3. Legislação de amidos modificados	11
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	12

CAPITULO 2 – EFEITOS DO TEMPO DE REAÇÃO E DA CONCENTRAÇÃO DE TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO SOBRE A FOSFATAÇÃO DO AMIDO DA FRUTA-DE-LOBO (*Solanum lycocarpum*)

1. INTRODUÇÃO	16
2. MATERIAL E MÉTODOS	17
2.1. Obtenção das amostras	17
2.2. Determinações analíticas das amostras	18
2.2.1. Determinação do teor de fósforo	18
2.3. Análise estatística	18
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	20
4. CONCLUSÕES	25
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26

**CAPITULO 3 – EFEITOS DO TEMPO DE REAÇÃO E DA CONCENTRAÇÃO
DE TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO SOBRE ALGUMAS PROPRIEDADES
FÍSICAS E QUÍMICAS DO AMIDO DA FRUTA-DE-LOBO (*Solanum
lycocarpum*)**

1. INTRODUÇÃO	29
2. MATERIAL E MÉTODOS	31
2.1. Obtenção das amostras	31
2.2. Determinações analíticas das amostras	31
2.2.1. Determinação do teor de fósforo	31
2.2.2. Composição centesimal	32
2.2.3. Teor de amido	32
2.2.4. Forma e tamanho dos grânulos	32
2.3. Análise estatística	32
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4. CONCLUSÕES	40
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

**CAPITULO 4 – EFEITOS DO TEMPO DE REAÇÃO E DA CONCENTRAÇÃO
DE TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO SOBRE ALGUMAS PROPRIEDADES
FUNCIONAIS DO AMIDO DA FRUTA-DE-LOBO (*Solanum lycocarpum*)**

1. INTRODUÇÃO	47
2. MATERIAL E MÉTODOS	49
2.1. Obtenção das amostras	49
2.2. Determinações analíticas das amostras	49
2.2.1. Determinação do teor de fósforo	49
2.2.2. Densidade absoluta	49
2.2.3. Capacidade de ligação à água fria	49
2.2.4. Poder de inchamento e índice de solubilidade em água	50
2.2.5. Caracterização do gel	50
2.2.6. Viscosidade	50
2.2.7. Análise calorimétrica	51
2.3. Análise estatística	51
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4. CONCLUSÕES	59
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
CONCLUSÃO GERAL	63

LISTA DE ABREVIATURAS

TPS – Tripolifosfato de Sódio

GS – Grau de Substituição

P – Teor de fósforo

t – tempo de reação

p/v – peso/volume

v/v – volume/volume

ρ – probabilidade

R^2 – coeficiente de determinação

R_{aj}^2 – coeficiente de determinação ajustado

EPE – Erro Padrão da Estimativa

DEN – Densidade

PI – Poder de Inchamento

ISA – Índice de Solubilidade em Água

CG – Caracterização do Gel

Tur – Turbidez

Sin – Sinérese

VP – Viscosidade de Pasta

AC – Análise Calorimétrica

NA – Amido Nativo

AT₁ – Amido Modificado com 7% de TPS para tempo de reação de 40 min.

AT₂ – Amido Modificado com 11% de TPS para tempo de reação de 30 min.

μm – micrômetro (1×10^{-6})

nm – nanômetro (1×10^{-9})

min – minutos

AOAC – Association of Official Analytical Chemists

Modificado 1 – Amido Modificado com 5% de TPS para tempo de reação de 20 min.

Modificado 2 – Amido Modificado com 11% de TPS para tempo de reação de 30 min.

Modificado 3 – Amido Modificado com 7% de TPS para tempo de reação de 40 min

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 1 – Teor de fósforo \pm desvio padrão e grau de substituição do amido nativo e modificados com TPS em diferentes tempos de reação.

Tabela 2 – Resumo da análise de variância para o modelo matemático de segunda ordem aplicado à variação do P do amido modificado com TPS em diferentes tempos de reação (t) e coeficientes da regressão e respectivos testes t e valor-p.

CAPÍTULO 3

Tabela 1 – Composição química dos amidos de fruta-de-lobo nativo e modificados com diferentes concentrações de TPS e tempo de reação.

Tabela 2 – Estatística da regressão linear múltipla para previsão da fosfatação e suas conseqüências em alguns componentes químicos do amido da fruta-de-lobo.

Tabela 3 – Tamanhos médios obtidos através das microfotografias do amido

CAPÍTULO 4

Tabela 1 – Teores de fósforo (P), densidades absolutas (DA) e capacidades de ligação em água fria (CLAF) do amido da fruta-de-lobo nativo e modificados.

Tabela 2 - Poder de inchamento e índice de solubilidade do amido da fruta-de-lobo nativo e modificados.

Tabela 3 - Valores de turbidez e sinérese do amido da fruta-de-lobo nativo e modificados.

Tabela 4: Média das propriedades de pasta do amido da fruta-de-lobo nativo e modificados.

Tabela 5: Propriedades de gelificação no DSC de amido da fruta-de-lobo nativo e modificados.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1 – Fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum*): (a) Flores, folhas e hastes; (b) Fruta; (c) Interior do fruto.

Figura 2 – (a) Representação planar da molécula de α -D-glucose, (b) representação esquemática da estrutura de um fragmento da amilose e (c) representação esquemática da estrutura de um fragmento da amilopectina.

Figura 3 – Representação esquemática da conformação em hélice da amilose, com modificações.

Figura 4 – Representação esquemática do modelo estrutural da amilopectina, com modificações.

Figura 5 – 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.

CAPÍTULO 2

Figura 1 – Teor de fósforo em amidos modificados da fruta-de-lobo em função do tempo de reação e concentração de tripolifosfato de sódio.

Figura 2 – Otimização da fosfatação do amido nativo da fruta-de-lobo.

CAPÍTULO 3

Figura 1 – Teor de fósforo(a), cinza(b), amido(c) e amilose(d) no amido da fruta-de-lobo quimicamente modificado em função do tempo e da concentração de tripolifosfato de sódio.

Figura 2 – Microfotografia do amido da fruta-de-lobo nativo e modificados utilizando aumento de 100x.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Amidos nativos possuem certas características inerentes ao seu uso no desenvolvimento de produtos alimentícios, farmacêuticos, e industriais. Entre outras vantagens, eles são prontamente disponíveis, geralmente com preços baixos e é apresentado como um ingrediente natural no rótulo de produtos. No entanto, com o advento de sistemas de processamento mais sofisticados, foi possível obter produtos derivados do amido que pudessem atender necessidades específicas da indústria, que não poderiam ser atendidas com o uso de amidos regulares ou nativos. Esses novos produtos foram denominados amidos modificados.

As técnicas e reagentes usados na manufatura, tanto dos amidos modificados alimentícios, como nos industriais, tem sido profundamente pesquisados e testados para melhorar sua funcionalidade. A utilização de amidos modificados vem ganhando importância contínua na indústria alimentícia e na engenharia industrial, pois o amido pode ser química e fisicamente modificado para atender requerimentos específicos.

Modificações químicas são frequentemente realizadas nos amidos para alterar suas propriedades naturais a fim de que eles possam ser utilizados em aplicações alimentícias ou industriais. Amidos quimicamente modificados tem suas propriedades físico-químicas alteradas quando comparadas com seus amidos naturais e apresentam modificações na estrutura química de algumas das unidades glucopiranosídicas do polímero. Essas modificações usualmente envolvem oxidação, esterificação, eterificação, cloração, piroconversão e a introdução de ligações cruzadas (BATISTA *et al.*, 2010).

Um dos tipos de modificação química mais utilizada com amidos naturais é a fosfatação com o tripolifosfato de sódio (TPS), por ser um sal relativamente barato, pela facilidade de execução do processo e pela produção de pastas com boa claridade (ZHOU *et al.*, 2002). A introdução de grupos fosfatos nas cadeias de amido causa a repulsão entre as cadeias e aumenta sua hidratação (LIU *et al.*, 1999).

A fosfatação é um método muito usado para a modificação do amido em que a repulsão entre cadeias de amido adjacentes causadas pela introdução

de grupos fosfato carregados negativamente reduz as associações entre cadeias e facilita a hidratação do amido. A presença de fósforo nas moléculas é um importante fator na variação das propriedades funcionais dos amidos, incluindo a gelatinização e retrogradação (KARIM *et al.*, 2007).

Segundo Cereda (2003), a modificação química do amido por fosfatação possibilita alterações físicas e reológicas do amido nativo como: aumento do poder de inchamento e da solubilização dos grânulos, redução da temperatura de gelatinização e aumento da claridade da pasta e da viscosidade do gel. As pastas de amido fosfatado são estáveis à armazenagem e frente aos ciclos de congelamento/descongelamento, possibilitando seu uso em produtos congelados ou enlatados.

Os amidos fosfatados tem sido extremamente utilizados, sendo a ligação cruzada uma das mais importantes modificações químicas (estrutura macromolecular mais rígida no interior do grânulo). Essas ligações reforçam as ligações de hidrogênio naturais, retardam a velocidade de absorção de água do grânulo, intumescem e reduzem a sensibilidade do grânulo intumescido à ruptura. A presença de ligação cruzada aumenta a resistência ao inchamento e à gelatinização do grânulo de amido (NABESHIMA & EL-DASH, 2004).

Estudos indicam que os amidos modificados conferem maciez e suculência aos produtos, devido à maior retenção de água proporcionada pelo amido (KHALIL, 2000; AIME *et al.*, 2001). Teixeira (2002) relata que a presença de radicais fosfatos na molécula do amido confere poder emulsificante, e de fato o amido fosfatado já vem sendo utilizado como substituto de gordura em maionese.

No presente trabalho caracterizou-se o amido nativo extraído da fruta-de-lobo e o amido quimicamente modificado com tripolifosfato de sódio comparando as propriedades estudadas dos amidos quimicamente modificados com o amido nativo da fruta-de-lobo e estes com os amidos convencionais. Este trabalho, portanto foi dividido em capítulos para apresentação dos resultados com objetivo de avaliar os efeitos do tempo de reação e da concentração de tripolifosfato de sódio sobre a fosfatação, propriedades físicas e químicas e propriedades funcionais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. FRUTA-DE-LOBO

A espécie vegetal *Solanum lycocarpum* é pertencente à família Solanaceae, apresenta em média 4m de altura, possui comportamento típico de plantas pioneiras em ambientes antropizados e ocupa principalmente áreas degradadas, sendo muito comum a presença em margens de estradas (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Essa espécie vegetal é popularmente conhecida como fruta-de-lobo (lobeira), cresce e se desenvolve em condições ambientais desfavoráveis, tais como terras ácidas e pobres em nutrientes. É capaz de suportar um clima árido e períodos de seca prolongados, além de resistir a ciclos anuais de queimadas feitas pelo homem sendo considerada uma espécie invasora em áreas devastadas pelo homem e em pastagens (CEREDA & LEONEL, 2002).

A fruta-de-lobo é uma planta com porte arbustivo com ramos cilíndricos, lenhosos, fistulosos, um pouco tortuosos. A vida da fruta, de modo geral, apresenta três fases distintas: desenvolvimento, maturação e senescência. A maturação envolve muitas mudanças metabólicas na síntese de degradação de inúmeros compostos, as principais transformações químicas que ocorrem nos frutos durante o amadurecimento estão relacionadas aos teores de carboidratos, ácidos orgânicos, fenólicos e pectina (CORRÊA *et. al.*, 2000).

As inflorescências produzem de 6 a 13 flores (Figura 1a), são agrupadas e do tipo cimeira monocásica helicoidal distribuindo-se por toda copa da planta. O pedúnculo da flor é curto, cálice piloso e aculeado que se separa em três segmentos quando a flor se abre. As pétalas das flores são azuis tendendo a violeta, unidas entre si. As anteras formam um cone de cor amarela no centro da flor e juntamente com o estigma são dirigidas para cima (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

A fruta possui uma forma globosa, ligeiramente achatada tendo de 8 a 12 cm de diâmetro, coloração verde mesmo quando maduros (Figura 1b), podendo atingir até 500g. o endocarpo é polposo, amarelo e aromático (FIGURA 1c). Fernandes (2009) verificou que a velocidade média de

maturação dos frutos varia muito ao longo do ano, relatando uma variação média de 47 a 120 dias. As plantas podem apresentar de 40 a 100 frutos, cuja massa por fruto pode variar de 400 a 900 g, com época de colheita de julho a janeiro.

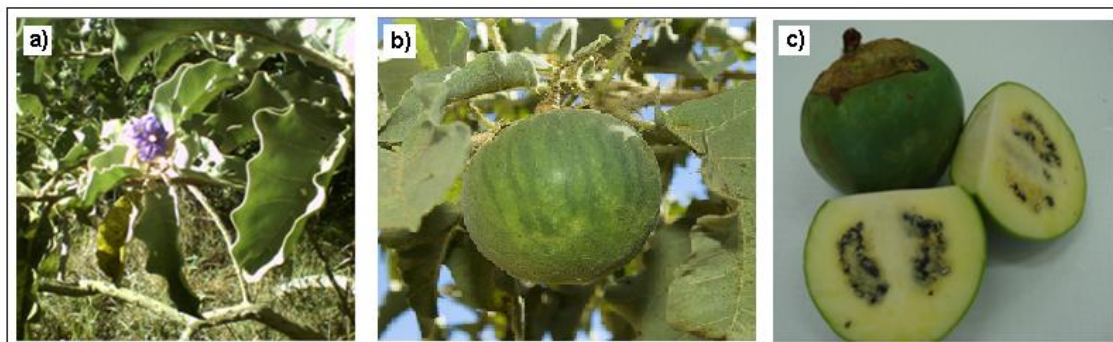


Figura 1 – Fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum*): (a) Flores, folhas e hastes; (b) Fruta; (c) Interior do fruto.

FONTE: Fernandes (2009).

Segundo Konishi *et al.* (1991), a fruta-de-lobo tem uma quantidade significativa de amido e a degradação do amido é uma das características marcantes durante o processo de amadurecimento, no qual produz açúcares redutores e /ou não redutores. Estes açúcares solúveis contribuem para o sabor adocicado dos frutos maduros (AWAD, 1993). Corrêa *et al.* (2000), durante o estudo do amadurecimento da fruta-de-lobo, encontrou 9,98% de amido na fruta verde e 3,92% no final do amadurecimento.

Marciano (1997), analisando composição química do amido da fruta-de-lobo, encontrou 0,34% de proteína, 0,08% de lipídeo, 14,96% de umidade, 0,03% de cinzas e 38,6% de amilose.

2.2. AMIDO

O amido é a principal substância de reserva nas plantas superiores, e fornece de 70 a 80% das calorias consumidas pelo homem. Os depósitos permanentes de amido nas plantas ocorrem tanto nos órgãos de reserva quanto em grãos de cereais (milho, arroz, trigo) e em tubérculos e raízes (batata, mandioca) (CEREDA & LEONEL, 2002).

O amido é um polímero natural, composto pelos polissacarídeos amilose e amilopectina. Quimicamente, é um carboidrato polimérico que consiste de

resíduos de α -D-glucose (Figura 2a) formado por ligações glicosídicas. As unidades repetitivas de α -D-glucose dos polímeros do amido são ligadas especificamente nos carbonos 1 e 4 e 1 e 6. Não é um produto uniforme; muitos possuem dois tipos de polímeros de α -D-glucose: a amilose com cadeia essencialmente linear, com ligações glicosídicas α -D-(1 \rightarrow 4), exemplificado na Figura 2b, e um polímero de glucose ramificado denominado amilopectina, com ligações glicosídicas α -D-(1 \rightarrow 4) e α -D-(1 \rightarrow 6), como visto na Figura 2c.

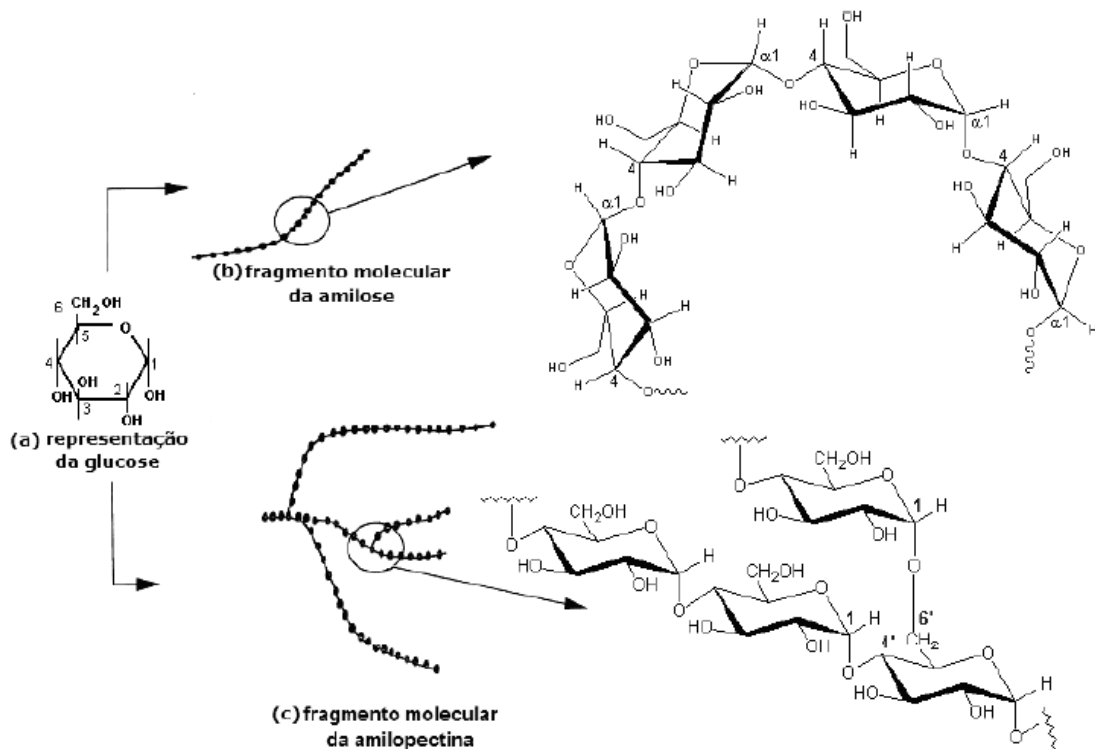


Figura 2 – (a) Representação planar da molécula de α -D-glucose, (b) representação esquemática da estrutura de um fragmento da amilose e (c) representação esquemática da estrutura de um fragmento da amilopectina.

Fonte: Taggart (2004), com modificações.

A proporção de amilose e amilopectina e suas respectivas estruturas moleculares diferenciam os amidos de origens botânicas distintas, cultivares e até mesmo cultivo em diferentes condições. Devido à configuração α -D-(1 \rightarrow 4), a amilose apresenta tendência para assumir conformação em hélice (Figura 3).

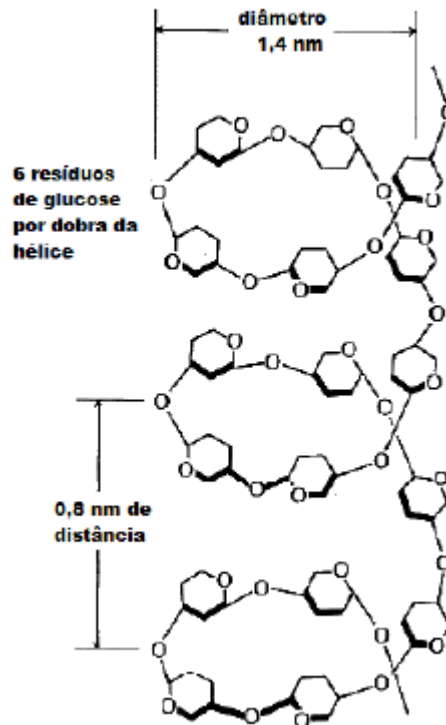


Figura 3 – Representação esquemática da conformação em hélice da amilose, com modificações.

Fonte: Pereira (2008).

A massa molecular da amilose é dependente da fonte e das condições de processamento empregadas na extração do amido, mas geralmente varia de $1,5 \times 10^5$ - 10^6 , com tamanho médio de 10^3 unidades de glicose (FRANCO *et al.*, 2002). Conforme citado por Soares (2003) a maioria dos grânulos do amido, está constituída por amilopectina, por exemplo, até 100% em amidos cerosos, 72% em amido normal e 80% em amido de batata, as quais têm estruturas altamente ramificadas.

A estrutura da amilopectina, além das ligações do tipo α -(1→4) presentes entre as unidades de D-glicose na cadeia principal, é caracterizada pelo alto grau de ramificação. Essas ramificações ocorrem em um percentual de 5 a 6% de ligações α -(1→6) nas unidades de D-glicose e essa região é constituída por duplas hélices. O conjunto dessas ramificações forma agregados cristalinos

(clusters), representados na Figura 4.

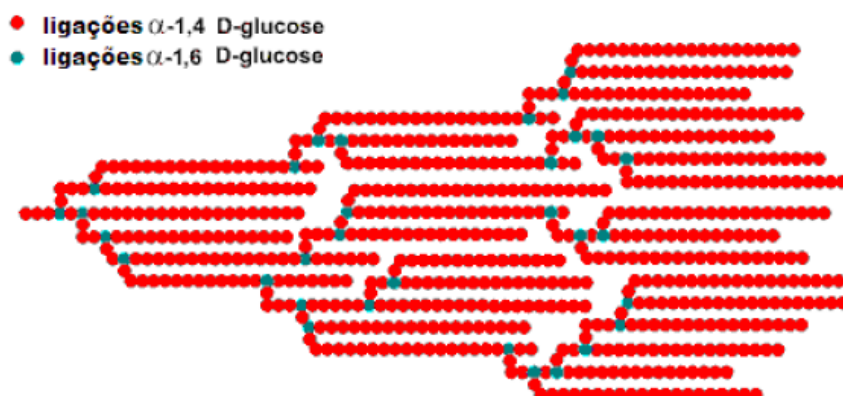


Figura 4 – Representação esquemática do modelo estrutural da amilopectina, com modificações.

Fonte: Pereira (2008).

A amilopectina apresenta massa molecular na ordem de $(50 - 500) \times 10^6$. Na presença de iodo, resulta em uma solução de coloração avermelhada. Em soluções aquosas diluídas, a amilose é instável com a formação de um retículo devido à sua propriedade de retrogradação, enquanto que a amilopectina é menos instável (FRANCO *et al.*, 2002).

O amido é extraído dos vegetais sob forma de pequenos grânulos, que podem apresentar formas e tamanhos variados dependendo da fonte botânica. É muito utilizado na indústria de alimentos, no entanto apresenta certas limitações que dificultam sua utilização, na forma nativa, em determinados produtos. Destacando a insolubilidade em água fria, baixa estabilidade frente a ciclos de congelamento e descongelamento e tendência a retrogradação. Para ampliar a sua aplicação na indústria o amido nativo pode ser modificado para suprimir algumas dessas características indesejáveis (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

2.3. AMIDO MODIFICADO

O grau de modernização e os hábitos de consumo da população é que determinam a demanda da produção de amidos modificados. À medida que um país se desenvolve as indústrias se expandem resultando no aumento da produção e da procura por alimentos industrializados. Este potencial depende

diretamente do grau de modernização das indústrias e dos hábitos de consumo da população, como, por exemplo, a busca por pratos prontos e semi-prontos, conservas e congelados; portanto, a demanda por esses produtos está diretamente relacionada ao crescimento da economia do país (CARDOSO, 2003).

As modificações devem ser sempre consideradas em relação às propriedades físicas ou químicas dos amidos naturais ou nativos, dos quais são derivados. Segundo a National Starch & Chemical (1997), os grânulos não modificados do amido nativo hidratam facilmente, intumescem rapidamente, rompem-se, perdem viscosidade e produzem uma pasta pouco espessa, bastante elástica e coesiva.

A modificação dos amidos nativos é um fator importante para proporcionar propriedades funcionais de espessamento, gelificação, adesão e/ou formação de filmes. A National Starch & Chemical (1997) cita também que a modificação de amidos permite melhorar a retenção de água, aumentar a estabilidade, melhorar a sensação ao paladar e brilho, gelificar, dispersar ou conferir opacidade.

Segundo BeMiller (1997) as razões pelas quais os amidos são modificados são:

- Modificar as características de cozimento (gelificação);
- Diminuir a retrogradação;
- Reduzir a tendência de gelificação das pastas;
- Aumentar a estabilidade das pastas ao resfriamento e congelamento;
- Aumentar a transparência das pastas ou géis;
- Melhorar a textura.
- Melhorar a adesão entre superfícies diferentes, como no caso da aplicação em papel.

Amidos utilizados em alimentos são quimicamente modificados, entre outras coisas, para aumentar a consistência da pasta. Modificações químicas envolvem a introdução de grupos funcionais na molécula do amido, resultando na alteração das propriedades físico-químicas. Tais modificações do grânulo do amido nativo alteram profundamente o seu comportamento de gelatinização, pasta e retrogradação. Modificações no amido, que envolvem a alteração das características físicas e químicas do amido nativo para melhorar suas

características funcionais, são utilizadas para adaptar o amido às aplicações específicas do alimento (HERMANSSON & SVEGMARK, 1996).

No Brasil, o uso de amidos modificados está focalizado na indústria de papel e papelão, com menos de 10% sendo destinados à indústria de alimentos. Em 2001, do total da produção de amido, apenas 180.000 toneladas foram na forma de amidos modificados, o que corresponde a apenas 11% da produção nacional, sendo que grande parte desse amido foi destinado à fabricação de papel (CEREDA *et al.*, 2003).

As modificações químicas do amido dependem da reatividade de seus grupos na molécula de glicose que são os monômeros do polímero. Assim, os pontos em que se dão as reações são aqueles mais facilmente reativos. Por esta razão o grau de modificação em geral é expresso em porcentagem de grupos que foram substituídos por outros, conceituando o que se chama de grau de substituição ou GS (CARDOSO, 2003).

2.3.1. Amidos cross-linking ou de ligações cruzadas

Amidos de ligações cruzadas são também chamados de reticulares, *cross-linked* ou *croobonded*. Swinkels (2002) relata que os amidos de ligações cruzadas são um dos mais importantes tipos de amidos modificados, resultando da ação de reagentes bi ou poli-funcionais, capazes de reagir com mais de um grupo hidroxila, formando ligações cruzadas. O tratamento de grânulos de amido nativo com agentes de ligações cruzadas tem uso particularmente útil.

As ligações cruzadas (Figura 5) reforçam as ligações normais dos grânulos de amido, proporcionando alta resistência à agitação mecânica e ao calor. O grânulo absorve água sem se romper e, portanto apresenta picos de elevada viscosidade, sem quedas bruscas (CHATAKANONDA *et al.*, 2000).



Figura 5 – 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.

As reações de ligação cruzada têm por finalidade o controle da textura, além de conferir tolerância ao aquecimento, acidez e agitação mecânica. Como resultado, é possível exercer melhor controle e maior flexibilidade no trabalho com formulações, processos e ainda prolongar a vida útil do produto. Ligações cruzadas nos amidos podem ser consideradas como *pontos de solda* no grânulo em posições aleatórias, reforçando as ligações de hidrogênio e inibindo o intumescimento do grânulo. Este tratamento de ligações cruzadas fortalece os amidos relativamente frágeis, de modo que suas pastas cozidas são mais viscosas e mais encorpadas, com menor tendência à degradação quando submetidas a maiores períodos de cozimento, maior acidez ou severa agitação (DEMIATE *et al.*, 2000).

Os amidos de ligação cruzada (“*cross-linked*”) são também denominados “amidos inibidos”, “ amidos de reação entrelaçada” ou ainda “ amidos de pasta estabilizada”. Têm uma larga utilização em alimentos e em usos industriais e farmacêuticos. Dependendo do tipo de reação a que foi submetido o amido, os produtos resultantes serão indicados para uso em sopas e molhos, em alimentos infantis, em coberturas para saladas de frutas, em tortas, em alimentos enlatados e muitos outros usos alimentares (MOORTHY, 2004).

São também muito empregados em tintas, cerâmicas, briquetes de carvão, acabamento de têxteis, fabricação de papel e de borracha ou elastômeros resistentes à ação da água ou da umidade; em filmes, adesivos, lamas de perfuração de poços de petróleo; como pós insolúveis têm usos farmacêuticos diversos, assim como são usados em herbicidas e inseticidas, resinas de troca iônica, tratamento de águas residuais, remoção de metais pesados (MOORTHY, 2004).

2.3.2. Considerações gerais

As aplicações dos amidos modificados são tão ou mais amplas que a dos amidos naturais, razão pela qual é muito difícil enumerá-las. Um agravante é que no setor comercial, cada empresa apresenta diversos nomes fantasia para cada classe de modificação, em função do seu setor de aplicação. Assim, o mesmo amido pré-gelatinizado poderá ser apresentado ao consumidor sob diferentes denominações, pela mesma empresa (ATICHOKUDOMCHAIA *et al.*, 2004).

Para facilitar a seleção dos amidos modificados por uso, em geral as empresas do setor oferecem verdadeiros menus (National Starch & Chemical Industrial, 1997) ou um suporte técnico capaz de atender os clientes em suas necessidades específicas.

O mercado de amidos modificados para uso em alimentos é ainda pouco desenvolvido no Brasil, por falta de conhecimentos dos consumidores e baixo interesse das empresas produtoras. A indústria de alimento consome menos de 10% dos amidos modificados produzidos no Brasil, excluindo o polvilho azedo e os amidos hidrolisados (maltodextrinas, maltose e glicose), num total em torno de 20.000 toneladas. Os modificados mais consumidos em alimentos são por ordem de importância os pré-gelatinizados, os amidos de ligações de ligações cruzadas, ácidos-modificados e dextrinas (BALAGOPALAN, 2002).

2.3.3. Legislação de 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 oxiclureto de fósforo (máximo de 0,1%).

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIME, D.B.; ARNTFIELD, S.D.; MALCOLMSON, L.J.; RYLAND, D. Textural analysis of fat reduced vanilla ice cream products. **Food Research International**, v.34, 237-246, 2001.

ATICHOKUDOMCHAIA, N.; VARAVINITA, S.; CHINACHOTI, P. A study of ordered structure in acid-modified tapioca starch by ¹³C CP/MAS solid-state NMR **Carbohydrate Polymers**, v. 58, 383–389, 2004.

AWAD, M. **Fisiologia pós-colheita de frutos**. São Paulo: Nobel, 114, 1993.

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

[BATISTA, W.P.](#); [SILVA, C.E.M.](#); [LIBERATO, M.C.](#). Propriedades químicas e de pasta dos amidos de trigo e milho fosforilados. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** v.30, n.1, 88-93, 2010.

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

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

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

CEREDA, M.P.; LEONEL, M. Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.22, n.1, 65-69, 2002.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F.; DEMIATE, I. M. Amidos Modificados. In: CEREDA, M. P. (ed). **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 246-332, 2003. (Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino americanas).

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, 315-319, 2000.

CORRÊA, A. D.; ABREU, C. M. P. de.; SANTOS, C. D.; RIBEIRO, L. J. Determinação de alguns constituintes químicos de interesse nutricional da fruta de-lobo (*Solanum lycocarpum*). **Ciências e Agrotécologia**, Lavras, v. 24, n. 1, 130-135, jan./mar. 2000.

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, 149-158, 2000.

FERNANDES, A. S. **Caracterização do amido e dos biofilmes de fruta-de-lobo (*Solanum Lycocarpum*)**. 2009. 90 f. Tese (Mestrado em Ciências Moleculares). Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2009.

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

FRANCO, C. M. L. *et al.* Structural and functional characteristics of selected soft wheat starches. **Cereal Chemistry**, v. 79, n. 2, 243-248, 2002.

HERMANSSON, A. M.; SVEGMARK, K. Developments in the understanding of starch functionality. **Trends in Food Science & Technology**. v.7, 345-353, 1996.

KHALIL, A.H. Quality characteristics of low-fat beef patties formulated with modified corn starch and water. **Food Chemistry**, v.68, 61-68, 2000.

KARIM, A. A. *et al.* Effects of phosphorus contents on the gelatinization and retrogradation of potato starch. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 2, 132-138, 2007.

KONISHI, Y.; KITAZATO, S.; ASANO, R. *et al.* Polymorphism of acid and neutral-glucosidases in banana pulp: changes in apparent and affinity to Con A of the enzymes during ripening. **Agricultural Biological Chemistry**, Tokyo, v. 55, n.4, 1089-1094, 1991.

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.

MARCIANO, C. S. **Efeito do amido da fruta da lobeira (*Solanum lycocarpum* St. Hil) no controle da diabete Mellitus**. 86, 1997. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

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.

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

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

NODA, T. *et al.* Starch phosphorus content in potato (*Solanum tuberosum* L.) cultivars and its effect on other starch properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 4, 793-796, 2007.

OLIVEIRA, S. C. C.; FERREIRA, A. G.; BORGHETTI, F. Efeito alelopático de folhas de *Solanum lycocarpum* na germinação e crescimento de *Sesamum indicum* sob diferentes temperaturas. **ACTA bot. bras.** 18(3): 401-406. 2004.

PEREIRA, L. H. G. **Obtenção e estudo das propriedades físico-químicas de amidos de mandioca oxidados e ácidos-modificados.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 108, 2008.

SOARES, R. M. D. **Caracterização parcial de amido em cultivares brasileiros de cevada (*Hordeum vulgare*).** Tese de mestrado em Ciências dos Alimentos. UFSC. Florianópolis. 2003.

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

TAGGART, P. **Starch as an ingredient: manufacture and application.** In: **ELIASSON, A. C.** Starch in food: Structure, function and application CRC Press, Inc., Boca Raton, cap. 12, 2004.

TEIXEIRA, M.A.V. **Amidos quimicamente modificados empregados na substituição de gorduras em alimentos.** Campinas, 116, 2002. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp.

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

CAPÍTULO 2

EFEITOS DO TEMPO DE REAÇÃO E DA CONCENTRAÇÃO DE TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO SOBRE A FOSFATAÇÃO DO AMIDO DA FRUTA-DE-LOBO (*Solanum lycocarpum*)

RESUMO

O estudo avaliou a modificação química (fosfatação) do amido da fruta-de-lobo com a variação da concentração de tripolifosfato de sódio em diferentes tempos de reação. Os resultados demonstraram um aumento do teor de fósforo obtendo-se o máximo de acordo com a legislação no tempo de 40 min com 7% de tripolifosfato de sódio, o modelo matemático de segunda ordem indicou que ambos os fatores estudados influenciam na fosfatação do amido devido a interação destas variáveis independentes.

Palavras-chave: amido, modificação química, fosfatação.

ABSTRACT

The study evaluated the chemical modification (phosphorylation) of the starch in the fruit-of-wolf with the variation of concentration of sodium tripolyphosphate at different reaction times. The results showed an increased level of phosphorus getting the maximum under the law in time of 40 min with 7% of sodium tripolyphosphate, the second-order mathematical model indicated that both studied factors influencing the phosphorylation of starch due the interaction of these two independent variables.

Keyword: starch, chemical modification, phosphorylation

1. INTRODUÇÃO

Quimicamente os amidos modificados são importantes em muitas aplicações industriais. Estas modificações podem ser realizadas através de processos físicos (extrusão) (MALI *et al.*, 2010), enzimáticos e químicos (oxidação, fosfatação, etc.) (SILVA *et al.*, 2006). Qualquer que seja o processo, a modificação altera as características estruturais do amido afetando as ligações de hidrogênio, porém, de forma controlada, produzindo amidos com características funcionais melhoradas utilizadas na produção de colas, tintas, produtos químicos, farmacêuticos, alimentícios, etc. (GUILBOT & MERCIER, 1985).

Amidos fosfatados são caracterizados pela introdução de um grupamento iônico fosfato em sua estrutura (CEREDA *et al.*, 2003). É considerado um aditivo químico em alimentos e a legislação preconiza níveis de fósforo não superiores há 0,4 % (FAO, 2009).

Como qualquer outra reação química, a fosfatação do amido depende de fatores tais como a concentração do reagente (PEREIRA, 2008), do tempo de reação (CEREDA *et al.*, 2003), pH do meio (LIM & SEIB, 1993) e outros, que, finalmente, determinam o número de grupos fosfato incorporados na molécula de amido. Ainda, Bello-Pérez *et al.* (2000) referem que a modificação também depende da natureza do amido, estrutura, tamanho, proporção amilose/amilopectina, métodos de extração e outras propriedades do grânulo.

A modificação dos amidos de milho, batata, trigo e mandioca foram amplamente citados na literatura (LEE *et al.*, 2009; ABSAR *et al.*, 2009; CHUNG & LAI, 2006; LAWAL *et al.*, 2005; ATICHOKUDOMCHAI *et al.*, 2004), porém, na natureza existe amido não convencionais que podem ser aproveitados industrialmente e precisam ser estudados quanto a sua modificação química.

A fruta-de-lobo, por exemplo, possui um amido com características peculiares (FERNANDES, 2009; JUNIOR *et al.*, 2003) e ocorre em abundância no cerrado brasileiro. Não tem informações sobre a sua modificação química e, pelo exposto acima, no presente trabalho tem-se estudado a modificação química deste amido variando a concentração de tripolifosfato de sódio e o

tempo da reação com intuito de obter um amido fosfatado com máximo teor de fósforo permitido pela legislação brasileira.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Obtenção das amostras.

O amido foi extraído de frutos verde da fruta-de-lobo. Os frutos foram colhidos no perímetro rural da Cidade de Anápolis (GO). Durante a extração foi necessário a utilização de solução de metabissulfito de sódio (Synth) em concentração de 5 g L^{-1} para prevenir o escurecimento do amido. Os frutos descascados e picados foram moídos em macro moinho de rotor circular (MA-580, São Paulo).

O amido contido na polpa moída foi separado com peneiras (Bertel, São Paulo) de diâmetro de furos entre 75 a 250 μm , em água abundante. Deixou-se decantar a face leitosa por aproximadamente 12 h e o amido decantado foi filtrado a vácuo com lavagens sucessivas de álcool etílico absoluto (Synth) para remoção do excesso de água e, posteriormente, foi desidratado em estufa de secagem e esterilização com circulação e renovação de ar (MA-035, São Paulo) a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h.

O nível inicial de adição de tripolifosfato de sódio 5% foi escolhido usando-se como referência o valor recomendado pelo próprio método de Paschall (1964) e tendo como limite o nível de adição de 11,0% em função da dificuldade da filtração do amido após as lavagens realizadas para a redução do teor de sódio no produto.

A modificação para a produção do amido fosfatado foi feita com tripolifosfato de sódio (TPS) usando o método de Paschall (1964), com algumas modificações. Com o intuito de alcançar níveis máximos de fosfatação, o tempo de reação (t: 20, 30, 40 e 50 min) e a concentração de tripolifosfato de sódio (TPS: 5, 7, 9 e 11%) foram combinados em um planejamento fatorial completo inteiramente casualizado 4^2 , com três repetições. A proporção de amido nativo por solução de TPS foi de 3:5 (p/v). As misturas foram agitadas em um agitador mecânico Fisaton (713D, São Paulo) e centrifugada em centrífuga Fanem 206 (São Paulo) a 2000 rpm por 5 min. O

centrifugado foi seco em estufa a 45 °C por 48 h, pulverizado e novamente seco a 65 °C até massa constante. No amido fosfatado adicionou-se 99 mL de etanol a 50% (v/v), e centrifugou a 2000 rpm por 5 min, sendo esta operação repetida mais duas vezes. O produto resultante foi seco a 45 °C por 48 h.

A remoção do excesso de sais de fósforo foi realizada por diálise. Suspensões aquosas de amido fosfatado a 10% (p/v) foram colocadas em sacos de papel celofane e imersas em água destilada durante 7 dias, sob refrigeração (± 6 °C), trocando-se a água diariamente. Após a diálise, o amido fosfatado foi seco a 45 °C e pulverizado até passar pelos furos de uma peneira de 150 μ m.

2.2. Determinações analíticas das amostras

2.2.1. Determinação do teor de fósforo

O teor de fósforo (P) foi determinado de acordo com a técnica descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (1985) por espectrofotometria usando um espectrofotômetro UV/ visível (SP-2000UV) a 420 nm. O grau de substituição (GS) dos amidos foram calculados segundo a Equação 1 (Tedesco *et al.*, 1996).

$$GS = \frac{162P}{(3100-124P)} \quad (1)$$

Onde P = teor de fósforo (%).

2.3. Análise estatística

As médias das respostas obtidas foram expressas em valor \pm desvio padrão (LUNET *et al.*, 2006):

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} X_i}{n} \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (2)$$

Fazendo uso da análise de variância (ANOVA) ao nível de 5% de probabilidade, um modelo matemático polinomial até segunda ordem (Eq. 3) foi aplicada para estabelecer uma equação preditiva do teor de fósforo (Y) em função dos fatores tempo de reação (x_i) e concentração de TPS (x_j) (KHURI & CORNELL, 1987):

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

No qual Y é a função resposta (GS), x é a variável codificada, b representa os coeficientes estimados pelos métodos dos mínimos quadrados, sendo sua significância avaliada pelo valor da probabilidade (p), adotando-se um valor $p \leq 0,05$, para todos os ensaios, e (ε) é o erro experimental.

A adequação dos modelos propostos foi avaliada empregando o método de seleção para a frente (*forward selection*) e pela análise do resíduo, classificado como “falta de ajuste”, comparando-se a proporção da variação explicada pelo modelo, isto é, pela análise do coeficiente de determinação ajustado R_{aj}^2 . Os coeficientes da Equação 3 foram obtidos do melhor modelo polinomial ajustado às respostas do desenho experimental.

Uma vez obtido o modelo polinomial preditivo, sua otimização foi feita pela técnica proposta para variáveis dependentes (DERRINGER & SUICH, 1980). Esta se baseia na definição de uma função de desejabilidade restrita no intervalo de [0,1], para a qual se adotou como limites inferior, médio e superior nos valores de 0, 0,5 e 1,0, respectivamente, para a variável GS. Os cálculos e gráficos foram elaborados utilizando-se o programa Statistica 8.0 (STATSOFT, 1998).

Os gráficos de superfície de resposta foram desenhados através do modelo matemático proposto nos níveis reais das variáveis mantendo-se a resposta em função do eixo Z, com eixos X e Y representando as variáveis independentes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas condições do presente trabalho, a modificação do amido nativo de fruta-de-lobo ficou limitada em nível máximo de adição de 11% de TPS, uma vez que acima desse valor ocorreu a gelatinização instantânea do amido.

Tabela 1 – Teor de fósforo \pm desvio padrão e grau de substituição do amido nativo e modificados com TPS em diferentes tempos de reação.

Tratamentos	TPS (%)	t (min)	P (%)	GS
Amido nativo	-	-	0,003 \pm 0,001	0,0002
T ₁	5	20	0,015 \pm 0,000	0,0008
T ₂	5	30	0,025 \pm 0,004	0,0013
T ₃	5	40	0,080 \pm 0,001	0,0042
T ₄	5	50	0,325 \pm 0,005	0,0172
T ₅	7	20	0,109 \pm 0,001	0,0057
T ₆	7	30	0,284 \pm 0,009	0,0150
T ₇	7	40	0,397 \pm 0,001	0,0211
T ₈	7	50	0,536 \pm 0,006	0,0286
T ₉	9	20	0,065 \pm 0,003	0,0034
T ₁₀	9	30	0,167 \pm 0,002	0,0088

T ₁₁	9	40	0,243±0,006	0,0128
T ₁₂	9	50	0,455±0,006	0,0242
T ₁₃	11	20	0,048±0,002	0,0025
T ₁₄	11	30	0,092±0,001	0,0048
T ₁₅	11	40	0,186±0,001	0,0098
T ₁₆	11	50	0,259±0,010	0,0137

Pela Tabela 1 observou-se que o amido nativo possui baixo teor de fósforo (0,003%), entretanto, os teores de fósforos para as amostras modificadas foram superiores à da amostra nativa, indicando que o processo foi efetivo para promover a ligação do fósforo com o amido. O teor de fósforo aumentou com o aumento de TPS em cada um dos tempos de reação estudados, atingindo o máximo permitido (BRASIL, 2005) no tempo de 40 min com 7% de TPS. Teores de fósforo acima do valor permitido (4%) foram encontrados quando o amido nativo foi modificado em tempos de 50 min e porcentagens de TPS de 7 e 9%, correspondentes aos tratamentos T₈ (0,536) e T₁₂ (0,435%) da Tabela 1.

Os resultados da análise de variância para o modelo matemático de segunda ordem aplicado estão descritos na Tabela 2. Houve interação entre os fatores TPS x t indicando que a fosfatação do amido nativo de fruta-de-lobo se deu devido ao efeito sinérgico causado por essas variáveis independentes.

Tabela 2 – Resumo da análise de variância para o modelo matemático de segunda ordem aplicado à variação do fósforo do amido modificado com TPS em diferentes tempos de reação (t) e coeficientes da regressão e respectivos testes t e valor-p.

Causas da Variação	Teste F	Coeficientes	Teste t	Valor-p
Regressão	59,19**	-	-	-
Intercepto	-	-1,231**	-75,63	<0,001
TPS	0,36 ^{n.s.}	0,327**	104,14	<0,001
TPS ²	11117,20**	-0,019**	-105,44	<0,001
t	26947,19**	0,001 ^{n.s.}	1,23	0,228

t^2	713,98**	$1,97 \times 10^{-04**}$	26,72	<0,001
TPS x t	241,62**	$-4,58 \times 10^{-04**}$	-15,54	<0,001
Falta de ajuste	550,58**	-	-	-

** Altamente significativo ao nível de 5% de probabilidade
n.s. não significativo

Por meio do coeficiente de determinação ajustado ($R_{aj}^2 = 0,8609$) se constatou que mais de 86% da variação total do processo de fosfatação do amido nativo encontra-se em torno da média e menos do 14% do erro experimental foi atribuído à falta de ajuste do modelo. Esses valores indicam uma boa adequação do modelo matemático aos dados experimentais e confirma-se através do valor do teste F da regressão (Tabela 2).

Segundo Box *et al.* (1978), para que uma regressão seja não apenas estatisticamente significativa, mas também útil com fins de predição de resultados, o valor do teste F calculado devido à regressão deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes o valor do F teórico (neste caso igual a 2,438, calculado usando o valor alfa de 0,05 e graus de liberdades de 5 e 42 para a regressão e erro, respectivamente).

Pela Tabela 2 se observa que a razão entre o F calculado é o F teórico é aproximadamente 25, valor que satisfaz as condições anteriormente estabelecidas por Box *et al.* (1978), portanto, se aceita o modelo matemático de segunda ordem como o sendo o modelo preditivo do valor do teor de fósforo do amido modificado de fruta-de-lobo em função ao tempo de reação e concentração de tripolifosfato de sódio. A Equação 4 descreve bem essa variação. Seus coeficientes foram selecionados em base ao teste t e valor-p significativos ao nível 5% de probabilidade (Tabela 2).

$$P (\%) = - 1,231 + 0,327TPS - 0,019TPS^2 + 1,97 \times 10^{-4}t^2 - 4,58 \times 10^{-4}TPS \times t \quad (4)$$

A Figura 1 mostra a superfície de resposta da variação do fósforo em função do tempo de reação e concentração de tripolifosfato de sódio. O teor de fósforo aumentou com o aumento do tempo de reação em todos os níveis de TPS, chegando-se a atingir um valor máximo de 0,486% em tempos de reação

de 50 min e concentrações de TPS de 7%. Valores mínimos de fosfatação podem ser obtidos no tempo de 20 min e concentrações de 5 ou 11% de TPS.

De acordo com a legislação brasileira, o amido modificado com tripolifosfato poderá ter no máximo 0,4% de fósforo na sua constituição química. No caso do presente estudo a otimização do processo de fosfatação do amido nativo de fruta-de-lobo se deu quando a função desejabilidade adotou os limites inferior, médio e superior os valores de 0, 0,5 e 1,0, e para os teores de fósforo os valores 0, 0,276 e 0,4%.

Na Figura 2 mostra-se o gráfico da otimização da fosfatação do amido nativo da fruta-de-lobo. Na figura observa-se que o valor máximo de fósforo permitido pode ser obtido quando o amido nativo de fruta-de-lobo for modificado com uma porcentagem de 9,9% de tripolifosfato de sódio em um tempo de 50 min de reação.

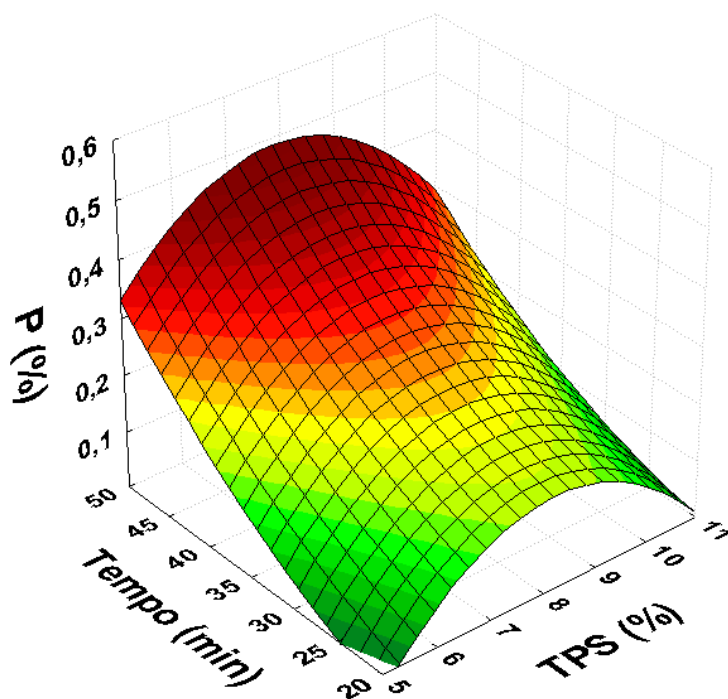


Figura 1 – Teor de fósforo em amidos modificados da fruta-de-lobo em função do tempo de reação e concentração de tripolifosfato de sódio.

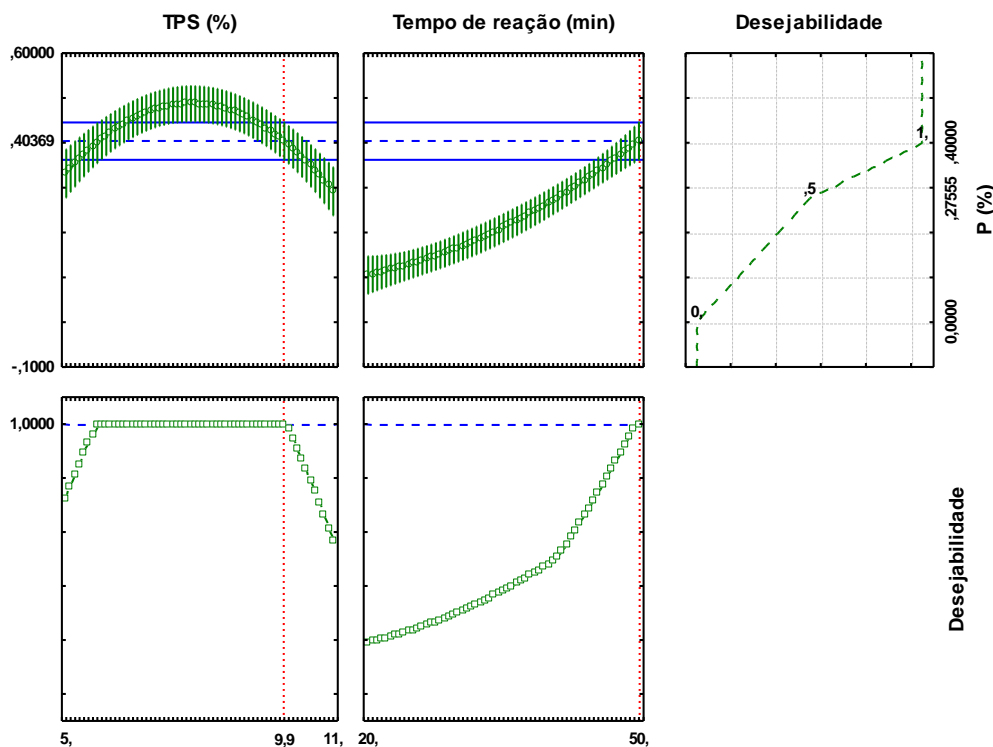


Figura 2 – Otimização da fosfatação do amido nativo da fruta-de-lobo.

Portanto, o amido da fruta-de-lobo fosfatado em 40 min com 7% de TPS apresentou teor de fósforo e grau de substituição respectivamente, 0,397% e 0,021 semelhante ao relatado por Paschall (1964) para o amido de arroz por meio desta técnica 0,38% e 0,02, ficando dentro do limite recomendado para o uso em alimentos.

Limberger (2006) estudando a modificação química do amido de arroz utilizou quatro tempos de reação e quatro concentrações de tripolifosfato de sódio e selecionou o tempo intermediário de 40 min com 7% de TPS, pois com o tempo de reação de 60 min o teor de fósforo ultrapassou o limite da legislação (0,4%) e o de 30 min incorporou um teor baixo de fósforo, respectivamente 0,410 e 0,246%.

Os teores de fósforos dos amidos de fruta-de-lobo modificados apresentaram valores crescentes com os níveis de adição de TPS adicionado até 7% de concentração. É possível que esse comportamento possa ser explicado pela diferença no teor de amilose e pela distribuição dos grupos fosfato entre a amilose e amilopectina entre os amidos modificados (LIU *et al.*, 1999).

4. CONCLUSÕES

Tanto a concentração de tripolifosfato de sódio e tempo de reação influenciou no teor de fósforo e grau de substituição dos amidos modificados. No entanto, a modificação mais indicada depende da legislação que estabelece o máximo de 0,4% de fósforo na constituição química do amido, portanto o amido modificado em 40 min com 7% de tripolifosfato de sódio foi o que se obteve o máximo de teor de fósforo e grau de substituição aceito pela legislação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABSAR, N.; ZAIDUL, I.S.M.; TAKIGAWA, S.; HASHIMOTO, N.; MATSUURA C.; YAMAUCHI H.; NODA T. Enzymatic hydrolysis of potato starches containing different amounts of phosphorus. **Food Chemistry**, v. 112, 57-62, 2009.

ATICHOKUDOMCHAI, N.; VARAVINIT, S.; CHINACHOTI, P. A study of ordered structure in acid-modified tapioca starch by ¹³C CP/MAS solid-state NMR. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 4, 383-389, 2004.

BELLO-PÉREZ, L. A.; CONTRERAS-RAMOS, S. M.; JÍMENEZ-APARICIO, A.; PAREDES-LÓPEZ, O. Acetylation and characterization of banana (*Musa paradisiaca*) starch. **Acta Científica Venezolana**, v. 51, 143-149, 2000.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and building. New York: **Wiley and Sons**. 653, 1978.

BRASIL. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Portaria nº10, de 12 de abril de 1996. **Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil**: Brasília, 15 de abr. de 2005.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F.; DEMIATE, I. M. Amidos modificados. Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas. São Paulo: **Fundação Cargill**, Cap. 12, 246-332, 2003.

CHUNG, Y.; LAI, H. Molecular and granular characteristics of corn starch modified by HCl-methanol at different temperatures. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 4, 527-534, 2006.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, 214-219, 1980.

FAO – Faostat database. Disponível em: <http://www.fao.org>. Acesso em janeiro de 2009.

FERNANDES, A. S. **Caracterização do amido e dos biofilmes de fruta-de-lobo (*Solanum Lycocarpum*)**. 2009. 90 f. Tese (Mestrado em Ciências Moleculares). Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2009.

GUILBOT, A.; MERCIER, C. Starch. In: ASPINALL, G. O. (ed.) The polysaccharides. London: **Academic Press**, Inc., 210-244, 1985.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3.ed. São Paulo, v.1, 1985.

JUNIOR, E. N. O.; SANTOS, C. D.; ABREU, C.M. P.; CORRÊA, A. D.; SANTOS, J. Z. L. Análise nutricional da fruta-de-lobo durante o

amadurecimento. **Ciência Agrotécnica.**, Lavras. v. 27, n.4, 846-851, jul./ago, 2003.

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

LAWAL, O. S.; ADEBOWALE, K. O.; OGUNSANWO, B. M.; BARBA, L. L.; ILO, N. S. Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: functional characteristics, wide-angle X-ray diffractometry and thermal properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 35, n. 1-2, 71-79, 2005.

LEE, S.; KANG, Y.; HAN, S.H. RHEE, C. Influence of modification method and starch concentration on the stability and physical properties of modified potato starch as wall materials. **Food Research Technology**. v. 228, 449-455, 2009.

LIM, S.; SEIB, P. A. Preparation and pasting properties of wheat and corn starch phosphates. **Cereal Chemistry**, v. 70, n. 2, 137-144, 1993.

LIMBERGER, V. M. **Modificação física e química do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos**. 2006. 79 f. Tese (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.

LUNET, N.; SEVERO, M.; BARROS, H. **Desvio Padrão ou Erro Padrão**. Arquivos de Medicina, v. 20, n. 1 e 2, 55-59, 2006.

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.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização Starch films: production, properties and potential of utilization. **Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, 137-156, jan./mar. 2010.

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

PEREIRA, L. H. G **Obtenção e estudo das propriedades físico-químicas de amidos de mandioca (Manihot esculenta) oxidados e ácido-modificados**. 2008, 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

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

STATSOFT INC. **Statistic for Windows**, Version 6.0, 2300 East 14th Street, Tulsa, OK, 74104, USA, 1998.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BOHNEN, H. **Análise de Solos, Plantas e outros Materiais**. 2^o ed. Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRSG: 1996. 174p. (Boletim Técnico, 5).

CAPÍTULO 3

EFEITOS DO TEMPO DE REAÇÃO E DA CONCENTRAÇÃO DE TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO SOBRE ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO AMIDO DA FRUTA-DE-LOBO (*Solanum lycocarpum*)

RESUMO:

A busca por alimentos alternativos e seguros motivou um estudo sobre as propriedades físicas e químicas do amido da fruta-de-lobo nativo e quimicamente modificado uma vez que, praticamente, não existem informações na literatura. No presente trabalho avaliou-se as propriedades físicas e químicas do amido nativo e estudaram-se os efeitos que causam o tempo de reação e a concentração de tripolifosfato de sódio nas propriedades dos amidos modificados. O amido foi extraído da fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum*) com pureza 99,31% de amido. Os amidos modificados foram obtidos com concentrações de tripolifosfato de sódio e tempos de reação nas proporções de 5/20; 11/30 e 7/40, respectivamente. Do amido nativo e modificados foram determinados a composição centesimal, teor de fósforo, teor de amido, amilose e a forma e tamanho dos grânulos de amido. O delineamento experimental foi ao acaso e a aplicou-se uma regressão linear múltipla. A modificação química do amido provocou aumento dos teores de fósforo e cinzas e diminuição dos teores de amido e amilose, conseguindo-se experimentalmente maior fosfatação de acordo com a legislação no tempo de 40 min a 7% de tripolifosfato de sódio.

Palavras-chave: amido, fosfatação, propriedades físico-química.

ABSTRACT:

The search for alternative foods and insurance led a study on the physical and chemical properties of starch in the fruit-of-wolf native and chemically modified since, practically no information in the literature. In the present study evaluated the physical and chemical properties of native starch and studied the effects that cause the reaction time and concentration of sodium tripolyphosphate on the properties of modified starches. Starch was extracted from the fruit-of-wolf (Wolf Apple) with purity 99.31% starch. The modified starches were obtained with concentrations of sodium tripolyphosphate and reaction time in the proportions of 5/20, 11/30 and 7/40, respectively. Of native and modified starches were determined by chemical composition, phosphorus content, starch content, amylose and the shape and size of starch granules. The experimental design was randomized and applied a multiple linear regression. The chemical modification of starch resulted in increased levels of phosphorus and ash and decrease of starch and amylose, achieving greater phosphorylation experimentally according to the law in time of 40 minutes to 7% of sodium tripolyphosphate.

Keyword: Starch, phosphating, physico-chemical

1. INTRODUÇÃO

O amido é muito usado pela indústria de alimentos nacional e internacional como melhorador das propriedades funcionais em sistemas alimentícios. Atualmente o apelo de alimentos saudáveis é uma exigência global. Essa fase teve início nos anos 90 com vários significados em diferentes países. Dependendo da fonte botânica e da natureza nativo ou modificado ele pode ser utilizado para fornecer textura, servir como espessante, proteger os alimentos durante o processamento, entre outras funções (ZHOU *et al.*, 2002). Deste modo, o amido desempenha importante papel no controle das características de um grande número de alimentos processados. Sua aplicação é função de suas propriedades físico-químicas que estão relacionadas à sua fonte botânica (KARIM *et al.*, 2007).

O amido ocorre sob forma de grânulos que ao microscópio são mais ou menos brilhantes, apresentando forma e dimensões que variam com sua origem (MANEK *et al.*, 2005). O grânulo de amido é formado por dois polímeros: amilose e amilopectina, os teores variam em função da fonte botânica do amido. Os grânulos também contêm quantidades mínimas de componentes menores, como proteínas, lipídios, pentosanas e minerais (MORRISON, 1999). As interações destes componentes com menor teor de amilose e amilopectina podem influenciar as propriedades e o comportamento funcional do amido. O amido da fruta-de-lobo apresenta teores em torno de 29-30% de amilose (FERNANDES, 2009) e 86-94% de amido (MARCIANO, 1997).

A amilose e a amilopectina não existe livre na natureza, mas como agregados semicristalinos organizados de amido. O tamanho, a variedade, a forma, o grau de maturação, as condições de cultura e a estrutura desses grânulos variam, substancialmente, entre as fontes botânicas. As formas podem ser elípticas, ovais, arredondadas, triangulares, poliédricas, uniformes e os tamanhos variam de 1-2 até 200 μm (ZHAO *et al.*, 2005).

De acordo com Vieira (2004), o tamanho dos grânulos é um fator que influencia as propriedades funcionais dos amidos, além disto, é um importante parâmetro para se definir etapas do processo de extração deste polissacarídeo.

Os diâmetros dos grânulos geralmente variam de menos de 1 μm a mais do que 100 μm , e os formatos podem ser regulares (por exemplo: esférico,

ovóide ou angular) ou bastante irregulares. Os grânulos de trigo, cevada, e de centeio exibem duas distribuições diferentes de tamanho de grânulos e formas (THOMAS & ATWELL, 1999).

Nos últimos anos, aplicações de processamento de amido nativo e modificado na indústria de alimentos têm sido amplamente investigadas. No mercado, amido nativo é considerado como alimento de saúde por causa de sua origem botânica e de suas propriedades físico-químicas. Entretanto, como uma boa fonte de polímeros de carboidratos, amido botânico está se tornando uma parte essencial da dieta das pessoas (ALVES *et al.*, 2002).

O amido, embora muito utilizado pela indústria de alimentos, apresenta resistência limitada às condições físicas usadas pela indústria (RIBEIRO & SERAVALLI, 2004). Os grânulos dos amidos naturais ou nativos hidratam-se facilmente, intumescem, rompem e perde a viscosidade, produzindo uma pasta pouca espessa. Assim, uma alternativa tem sido a modificação dos amidos naturais ou nativos, produzindo produtos amiláceos com as características necessárias para seus usos específicos (NATIONAL STARCH & CHEMICAL, 1997).

Há várias fontes de amidos e são inúmeras as plantas do cerrado que possuem características totalmente específicas devido às suas adaptações com o tipo de clima e solo, porém são pouco exploradas. Entre as espécies de plantas do cerrado encontra-se a fruta-de-lobo.

A fruta-de-lobo é uma planta que pode ser cultivada em diferentes épocas do ano, podendo-se obter dos seus frutos um bom rendimento de amido, podendo ser utilizado como nova fonte de amido para diversos usos. Este amido ainda não foi estudado quanto a sua modificação química, por esse motivo, o presente trabalho tem por objetivos avaliar as propriedades físicas e químicas do amido nativo e estudar os efeitos que causam o tempo de reação e a concentração de tripolifosfato de sódio nas propriedades dos amidos modificados.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Obtenção das amostras.

A modificação para a produção do amido fosfatado foi feita com tripolifosfato de sódio (TPS) usando o método de Paschall (1964), com algumas modificações. Os tratamentos consistiram nas concentrações de TPS (em %) e t (em min) de: 5/20; 11/30 e 7/40, respectivamente. Estas combinações foram escolhidas preliminarmente a fim de obter uma correlação linear com o teor de fósforo contido nos amidos modificados até um máximo permitido pela legislação (BRASIL, 2005).

As misturas contendo uma proporção de solução de amido nativo/TPS de 3:5 (p/v) foram agitadas usando o agitador mecânico Fisaton (713D, São Paulo) e centrifugada em centrífuga Fanem 206 (São Paulo) a 2000 rpm por 5 min. O centrifugado foi seco em estufa a 45 °C por 48 h, pulverizado e novamente seco a 65 °C até massa constante. No amido fosfatado adicionou-se 99 mL de etanol a 50% (v/v), e centrifugados a 2000 rpm por 5 min, sendo esta operação repetida mais duas vezes. O produto resultante foi seco a 45 °C por 48 h.

A remoção do excesso de sais de fósforo foi realizada por diálise. Suspensões aquosas de amido fosfatado a 10% (p/v) foram colocadas em sacos de papel celofane e imersas em água destilada durante 7 dias, sob refrigeração (± 6 °C), trocando-se a água diariamente. Após a diálise, o amido fosfatado foi seco a 45 °C e pulverizado até passar pelos furos de uma peneira de 150 μ m.

2.2. Determinações analíticas das amostras

2.2.1. Determinação do teor de fósforo

O teor de fósforo (P) foi determinado de acordo com a técnica descrita por Instituto Adolfo Lutz (1985) por espectrofotometria usando um espectrofotômetro UV/ visível (SP-2000UV) a 420 nm. Dissolveu as cinzas obtidas de 5 g da amostra em ácido clorídrico (1+2) em seguida transferiu para

um balão volumétrico de 100 mL e completou o volume com água destilada. Pipetou-se uma alíquota em um balão volumétrico de 100 mL. Adicionou 25 mL do reagente vanado-molibdato de amônio e completou o volume com água até 100 mL. Homogeneizou e esperou 10 min para fazer a leitura a 420 nm. Determinou-se o teor de fósforo usando a curva padrão previamente estabelecida.

2.2.2. Composição centesimal

A composição centesimal (umidade, cinzas, lipídeos, proteínas, fibras bruta) dos amidos nativo e modificados foi determinada segundo método da AOAC (1998) com 5 repetições.

2.2.3. Teor de amido

O teor de amido foi determinado com base na técnica descrita por Cereda *et al.* (2004). O teor de amilose foi realizado por análise iodométrica “*Blue Value*” (McCREADY & HASSID, 1943).

2.2.4. Forma e tamanho dos grânulos

A forma e tamanho dos grânulos dos amidos foram analisados por meio de microfotografias realizadas segundo a metodologia descrita por Ascheri (1987), com algumas modificações. Pequena quantidade de amido foi imerso em álcool etílico e colocada sobre uma lâmina histológica recoberta com lamínula, observada e fotografada com microscópio óptico Leica (DMI, São Paulo) com aumento de 100x.

2.3. Análise estatística

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado. Para a confirmação da relação linear entre os fatores e as respostas efetuou-se uma análise de regressão linear múltipla (ELIAN, 1988) a nível de 5% de probabilidade, sendo *t* e TPS os parâmetros preditores. O modelo de regressão linear múltipla utilizado foi definido na Equação 1 e solucionado por meio do método dos Mínimos Quadrados Ordinários (MONTGOMERY & RUNGER, 2003):

$$Y_j = \alpha + \sum \beta_i X_{ij} + \varepsilon_j \quad (1)$$

onde: Y_j é a estimativa do teor de fósforo, α é o coeficiente linear, β_i é o coeficiente de regressão das variáveis independentes, X_i , X_{ij} são as variáveis independentes X_i na repetição j e ε_j é o erro aleatório associado à variável Y na repetição j .

A estimativa dos parâmetros do modelo de regressão linear múltipla foi baseada no método “*stepwise backward*”. Na validação do modelo se analisou o coeficiente de determinação (R^2) que mede a quantidade de variabilidade nos dados explicada pelo modelo de regressão; coeficiente de determinação ajustado (R_{aj}^2) que mede a proporção de variação na variável dependente (Y), que é explicada pela relação com as variáveis independentes (X).

O valor destas estatísticas devem ser tão próximos de 1 quanto possível. Analisou também a análise de variância (ANOVA ou teste F) e o erro padrão da estimativa (EPE), a nível de 5% de probabilidade de erro. A primeira testa a significância geral da regressão e a segunda mede a dispersão entre os valores originais em relação aos valores ajustados. Os valores destas estatísticas devem ser maior que o F tabelado e pequeno, próximo à zero, respectivamente.

Todas as análises estatísticas e os gráficos foram feitos com o Statistica 8.0 (STATSOFT, 2007).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 mostra que o amido nativo de fruta-de-lobo possui alto grau de pureza (99,31% de amido) e baixos teores de outras frações em sua composição química. O teor de amilose deste amido é bem próximo do arroz comercial (29,7%) (VERWIMP *et al.*, 2004) e maior a de mandioca (HOOVER, 2007) e de milho normal (WEBER *et al.*, 2009) que foram de 18,6 e 27,8% respectivamente, isto indica que o amido nativo da fruta-de-lobo necessita de maior energia para sua gelatinização e a pasta formada possui menor viscosidade máxima e maior tendência à retrogradação do que as pastas formadas com amidos de mandioca e milho normal. Weber *et al.* (2009) observaram esse comportamento em amidos de milho normal, ceroso e concluíram que a diminuição da viscosidade máxima, o aumento da tendência à retrogradação e a maior energia gasta para a formação de gel são mais evidenciados para amidos que possuem maior teor de amilose.

Tabela 1 – Composição química dos amidos da fruta-de-lobo nativo e modificados com diferentes concentrações de TPS e tempo de reação.

Constituinte químico (% base seca)	Tipo de amido			
	Nativo	5/20*	11/30*	7/40*
Umidade	10,97±0,09	9,01±0,19	8,52±0,06	8,26±0,20
Cinza	0,22±0,01	2,18±0,01	2,94±0,01	3,54±0,02
Lipídio	0,08±0,01	0,08±0,01	0,09±0,01	0,09±0,01
Fibra	0,03±0,01	0,04±0,01	0,04±0,01	0,04±0,01
Proteína	0,36±0,01	0,36±0,01	0,37±0,01	0,37±0,01
Fósforo	0,00±0,01	0,02±0,01	0,09±0,01	0,40±0,01
Amido	99,31±0,01	97,34±0,01	96,58±0,01	95,96±0,03
Amilose	28,79±0,10	18,5±0,26	15,33±0,27	14,05±0,10

Médias obtidas de 5 repetições ± desvio padrão.

* Concentração de TPS/t.

O processo de fosfatação não influenciou nos teores de lipídio, fibra e proteína contidos no amido nativo, ficando em torno de 0,08 a 0,09%; 0,03 a 0,04% e 0,36 a 0,37%, respectivamente, mostrando que durante esse processo não ocorreu nenhuma contaminação com substâncias gordurosas, celulósicas ou mesmo nitrogenadas.

O teor de fósforo contido nos amidos fosfatados apresentou uma forte correlação ($R^2=0,876$) com os parâmetros do processo de fosfatação (Tabela 2). O coeficiente de determinação ajustado foi de 0,861, isto indica que mais do 86% da variação do conteúdo em fósforo das amostras é explicado pelos efeitos causados por estes parâmetros. A regressão linear múltipla foi altamente significativa ($F=59,849$, valor- $p<0,01$) e o valor do erro padrão da estimativa foi próximo de zero ($EPE=0,061$) o que indica que o modelo de regressão aplicado foi adequado para prever os dados experimentais da porcentagem de fósforo em função do tempo de reação e concentração de TPS (Equação 2).

Tabela 2 – Estatística da regressão linear múltipla para previsão da fosfatação e suas conseqüências em alguns componentes químicos do amido da fruta-de-lobo.

Teor (% , bs)	R^2	R_{aj}^2	F(2,17)	Valor- p	EPE
Fósforo	0,876	0,861	59,849	<0,01	0,061
Cinza	0,993	0,992	1222,999	<0,01	0,113
Amido	0,993	0,993	1271,691	<0,01	0,112
Amilose	0,970	0,967	275,242	<0,01	1,087

$$P (\%) = - 0,039 + 0,016 t - 0,035 \text{ TPS} \quad (2)$$

De acordo com a Figura 1, a quantidade de fósforo incluído no amido fosfatado depende do efeito sinérgico do tempo de reação e da concentração

de TPS. Maior efeito exerce o tempo de reação, a variação do teor de fósforo é diretamente proporcional com este parâmetro operacional. Isto não ocorre com a variação do TPS, o que não era esperado, uma vez que existe uma relação quadrática entre o TPS e a porcentagem de fósforo, conseguindo-se experimentalmente maior fosfatação no tempo de 40 min a 7% de TPS (Tabela 1). Contudo, qualquer que seja a concentração de TPS para um tempo de 40 min pode ser obtido um amido modificado contendo acima de 0,2% de fósforo. Fazendo uso da Equação 3 com 7% de TPS e 40 min de reação pode-se obter um amido modificado de fruta-de-lobo com 0,37% de fósforo, bem próximo ao obtido experimentalmente (0,4%).

Segundo a Portaria nº 540, de 27 de outubro de 1997 (Ministério da Saúde, Secretaria de com tripolifosfato de sódio devem seguir a recomendação do *Codex Alimentarius* (JECFA, 2006), que preconiza teor de fósforo residual de no máximo 0,4%, exceto para amidos de batata ou trigo que podem ter teores de até 0,5%. Deste modo, ambos os amidos fosfatados obtidos (20 a 40 min) encontram-se adequados para uso em alimentos. (DANIEL, 2006).

Os valores de incorporação de fósforo foram superiores as relatados por Schmidt & Cabello (2009) para o amido de mandioca fosfatado, mas semelhantes aos obtidos por Lim & Seib (1993) e Muhammad *et al.* (2000) na fosfatação de amido de batata, milho, e trigo. De acordo Schmidt & Cabello (2009) em todas as reações, a incorporação de fósforo aumentou com o tempo de reação.

Na Tabela 2 também se observa que os teores de cinzas, amido e amilose tiveram uma forte correlação com os parâmetros do processo de fosfatação do amido nativo da fruta-de-lobo. O valor do coeficiente de determinação ajustado foi maior de 0,960, isto indica que mais do 96% da variação destes constituintes químicos do amido da fruta-de-lobo é explicado pelos efeitos causados pelo efeito sinérgico do tempo de reação e concentração de TPS. A estatística destas variações tem mostrado que o modelo matemático aplicado se adequou bem aos dados experimentais, os valores de erro padrão da estimativa foram menores de 1,1. O método “*stepwise backward*” selecionou todos os coeficientes da regressão múltipla, portanto, a previsão da variação dos teores de cinza, amido e amilose podem ser descritos através das Equações 3 a 5, respectivamente.

$$\text{Cinza (\%)} = -0,295 + 0,076 t - 0,037 \text{ TPS} \quad (3)$$

$$\text{Amido (\%)} = 99,233 - 0,077 t - 0,036 \text{ TPS} \quad (4)$$

$$\text{Amilose (\%)} = 28,049 - 0,294 t - 0,396 \text{ TPS} \quad (5)$$

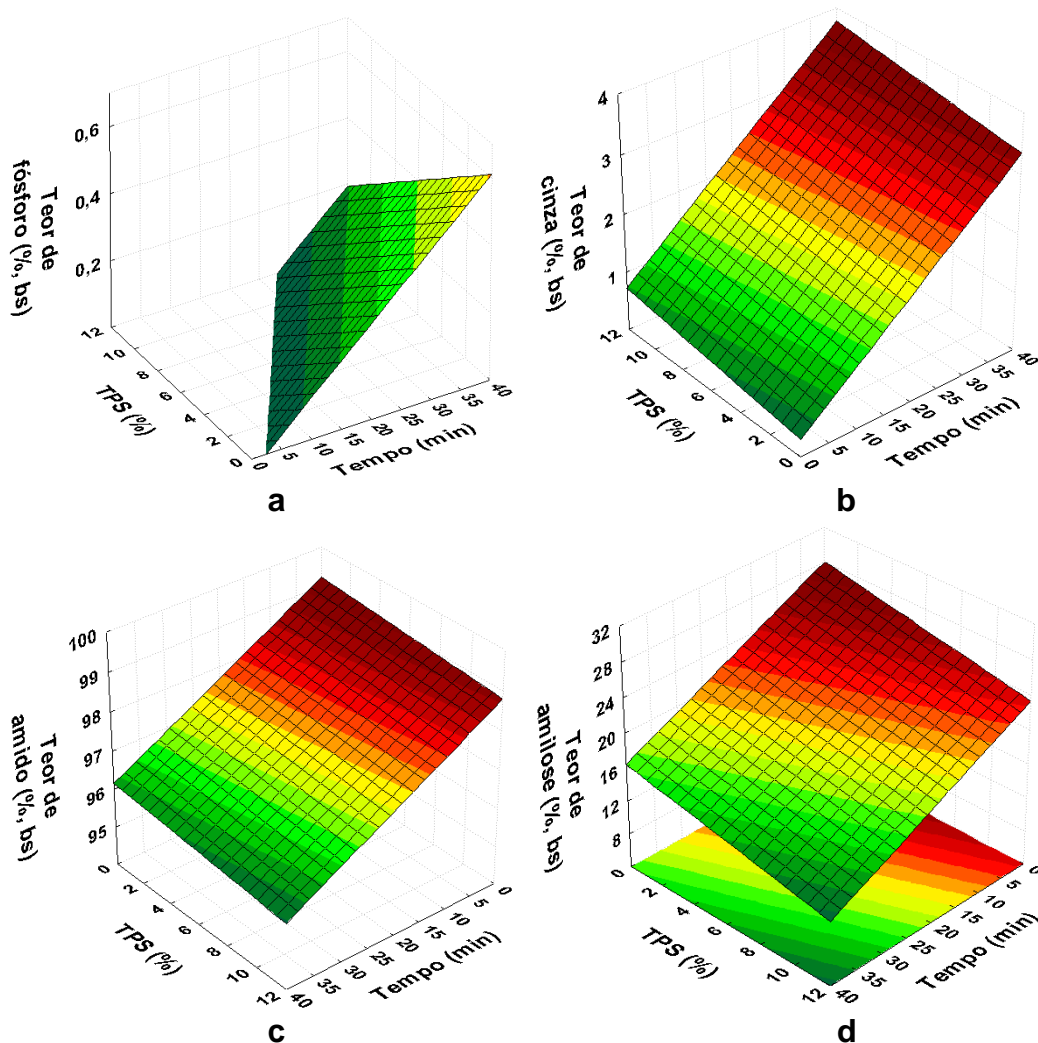


Figura 1 – Teor de fósforo(a), cinza(b), amido(c) e amilose(d) no amido da fruta-de-lobo quimicamente modificado em função do tempo e da concentração de tripolifosfato de sódio.

A presença de cinzas no amido é um indicativo da ineficiência da purificação do mesmo durante o processo de extração. Mesmo em pequenas quantidades, o teor de cinzas pode aumentar a cor escura (GUTKOSKI *et al.*,

2007) e interferir nas propriedades físico-químicas e tecnológicas do amido (JAYAKODY, 2001; YONEMOTO, 2006). De modo geral, a cor da matéria-prima apresenta papel importante para definir a sua aplicação, pois amidos mais escuros poderiam influenciar a coloração do alimento ao qual fossem incorporadas (DANIEL *et al.*, 2006).

O teor de cinzas contido no amido nativo foi de 0,22% (Tabela 1), entretanto, durante o processo de fosfatação observou-se que este teor aumenta com o aumento do tempo de fosfatação, no entanto, diminui com o aumento da concentração de tripolifosfato de sódio (Figura 1b). Contudo, verificou uma relação diretamente proporcional com o teor de fósforo contido no amido modificado ($R=0,923$), provavelmente devido à incorporação de grupos fosfato nas cadeias de amido como referido por Stahl (2003).

Os teores de amido e de amilose (Figura 1c e 1d) diminuem com o aumento do tempo de fosfatação. A correlação é negativa com a variável TPS. Entretanto, o amido e a amilose se relacionam positivamente com o teor de fósforo incluídos no amido fosfatado (os coeficientes de correlação foram de 0,852 e 0,710 para amido e amilose, respectivamente). Isto quer dizer que a inclusão de íons de fósforo na molécula faz diminuir a proporção de amido e de amilose.

A porção de amilose do amido afeta a viscosidade e inchaço. Schoch & Leach (1968) afirmam que à medida que aumenta o teor de amilose, o inchaço tende a ser limitado e a viscosidade a quente estabilizada. Além disso, o maior conteúdo de amilose é desejado em amidos a serem utilizados para a fabricação de macarrão (LIN *et al.*, 2005). O conteúdo de amilose do amido, juntamente com os outros componentes presentes tem uma relação boa sobre as propriedades de pasta.

As microfotografias (Figura 2) mostram grânulos do amido de fruta-de-lobo nativo e modificados com formas esféricas, alguns um pouco danificado, que pode estar relacionado ao método de extração utilizado ou devido ao fato da fosfatação causar danos à estrutura do amido.

Comparando com outras fontes botânicas o amido de fruta-de-lobo, apresenta tamanho intermediário. Cereda *et al.*, (2003) encontraram em literatura os menores grânulos de amido em taioba e cará (2 a 5 μm) e os maiores em biri e inhame (25 a 50 μm). Bermudez (1999) reportou para amido

de *Ipomoea batatas* forma esférica e tamanho dos grânulos 15 μm para diâmetro maior e 12 μm para o menor a mandioca-salsa apresentou formas elipsóide e truncada e diâmetro médio de 8-10 μm e os amidos de batata-doce a forma esférica e diâmetro médio variando de 10-15 μm . Hoover (2007) encontrou para a batata doce grânulos de formatos poligonal, oval e redondo, com uma faixa de diâmetro de 2-42 μm , variável com a variedade e a idade da planta. O amido de gengibre apresentou grânulos de tamanho médio na faixa de 21,1 a 24,4 μm (REYES *et al.*, 1982).

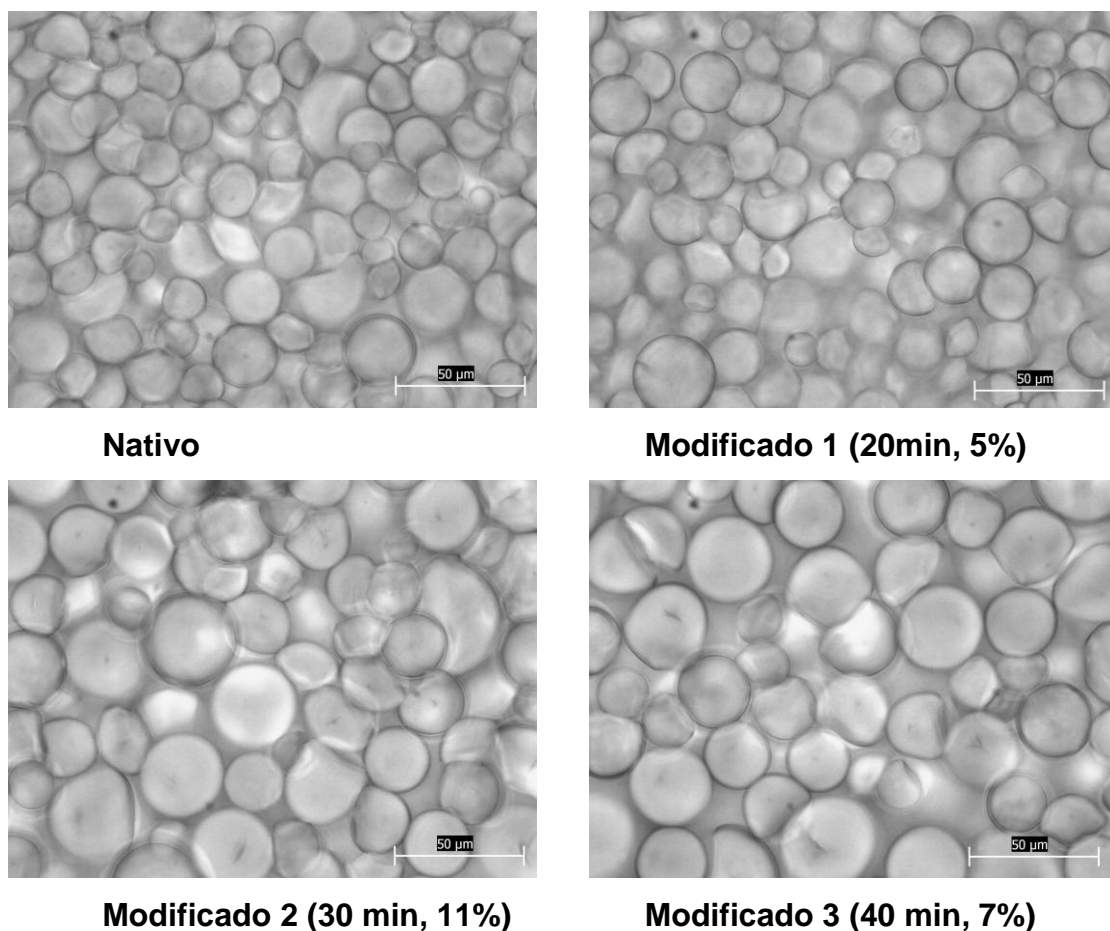


Figura 2 – Microfotografia do amido do fruto-de-lobo nativo e modificados utilizando aumento de 100x.

As dimensões de diâmetro do amido nativo e modificados (Tabela 4) não mostraram diferenças significativas entre as médias do diâmetro menor e maior. Os diâmetros menores e maiores dos grânulos do amido nativo e modificados foram de 26,75 μm e 41,85 μm , respectivamente. Nos amidos modificados os grânulos apresentam orifícios de maior diâmetro. Este fato pode

ser ocasionado devido o tempo de reação e concentração de tripolifosfato de sódio.

Tabela 4: Tamanhos médios obtidos através das microfotografias do amido

Análise de imagem (μm)	Nativo	Modificado 1	Modificado 2	Modificado 3
Diâmetro menor	26,75 \pm 2,85	33,04 \pm 1,77	38,17 \pm 1,61	40,34 \pm 2,06
Diâmetro maior	27,81 \pm 2,72	33,75 \pm 1,84	39,17 \pm 1,83	41,85 \pm 1,81

Médias de dez repetições \pm desvio padrão.

4. CONCLUSÕES

Considerando as condições pelas quais os resultados do presente trabalho foram obtidos, conclui-se que:

- O amido nativo da fruta-de-lobo possui uma pureza de 99,31%, com ausência de fósforo e baixos teores de cinzas, proteínas, lipídios e fibras. Seus grânulos possuem uma forma esférica de tamanho médio de 27,3 μm com 28,8% de amilose.

- A modificação química do amido nativo provoca alterações da sua composição aumentando os teores de fósforo e cinzas e diminuindo os teores de amido e amilose.

- O maior teor de fósforo permitido pela legislação foi obtido nas condições de 7% de tripolifosfato de sódio em um tempo de 40 min de reação. O amido modificado obtido nestas condições possui 0,4% de fósforo, 3,54% de cinzas, 14,85% de amilose e 95,96% de amido. O diâmetro médio dos grânulos é 40,1 μm .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, R.M.; GROSSMANN, M.; FERRERO, C.; ZARITZKY, N. E.; MARTINO, M. E.; SIERAKOSKI, M. R. Chemical and function characterization of products obtained from yam tubers. **Starch/Starke**, 54, 476-481, 2002.

ASCHERI, J. L. R. **Extração e caracterização de amido de adlay (*Coix lacrima Jobi*. L.)** 1987. 40-41. Dissertação: (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1987.

AOAC. Official Methods of Analysis. **Association of Official Agricultural Chemists**. 12th Ed. The Association Washington, D.C., 1998.

BERMUDEZ, J.N. **Valorización de las amiláceas cultivadas en los países andinos: estudio de las propiedades físico químicas y funcionales de sus almidones y la resistencia a diferentes tratamientos estressantes**. Trabajo de Grado, Facultad de Ingeniería de Alimentos, Universidad de Bogotá, Colômbia, 150, 1999.

BRASIL. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Portaria nº10, de 12 de abril de 1996. **Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil**: Brasília, 15 de abr. de 2005.

CEREDA, M.P.; DAIÚTO, E.R.; LEONEL, M.; SILVEIRA, S.R.S. **Avaliação da qualidade da fécula de inhame (*Dioscorea* sp) obtida por diferentes processos de extração**. In: Simpósio em ciência de alimentos, 2003, Florianópolis. *Anais*. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 866-870, 2003.

CEREDA, M. P.; DAIUTO, E. R.; VILPOUX, O. Metodologia de Determinação de Amido por Digestão Ácida em Microondas. **Revista ABAM**, 29, 2004.

DANIEL, A. P.; BOCHI, V. C.; STEFFENS, C.; SILVA, L. P.; EMANUELLI, T. Fracionamento a seco da farinha de aveia e modificação química da fração rica

em amido. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 4, 936-943, 2006.

ELIAN, S. N. **Análise de Regressão**. Instituto de Matemática e Estatística, v. 1, 232, 1988.

FERNANDES, A. S. **Caracterização do amido e dos biofilmes de fruta-de-lobo (*Solanum Lycocarpum*)**. 2009. 90 f. Tese (Mestrado em Ciências Moleculares). Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2009.

GUTKOSKI, L. C.; PAGNUSSATT2, F. A; SPIER, F.; PEDÓ, I. Efeito do teor de amido danificado na produção de biscoitos tipo semi-duros. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 1, 119-124, 2007.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 45, n. 3, 253-267, 2007.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 33-34, 1985.

JAYAKODY, J. A. L. P. **The effect acid hydrolysis on granular morphology and physicochemical properties of native cereal starch granules**. Newfoundland, Canada, 141 2001. Thesis (Máster of Science). Department of Biochemistry. Memorial University of Newfoundland.

JECFA. Modified starches. Monograph 1. In: Codex General Standard for Food Additives (GFSA) Online Database. Disponível em: <http://www.codexalimentarius>. Acesso em 15 abril de 2006.

KARIM, A. A. *et al.* Effects of phosphorus contents on the gelatinization and retrogradation of potato starch. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 2, 132-138, 2007.

LIM, S.; SEIB, P. A. Preparation and pasting properties of wheat and waxy corn starch phosphates. **Cereal Chemistry**, v. 70, n. 2, 137-144, 1993.

LIN, Jheng-Hua; LII, Cheng-yi; CHANG, Yung-Ho. Change of granular and molecular structures of waxy maize and potato starches after treated in alcohols with or without hydrochloric acid. **Carbohydrate Polymers**, v.59, 507–515, 2005.

MANEK, R. V., KUNLE, O. O., EMEJE, M. O., BUILDERS, P., RAMA, G. V., LOPEZ, G. P. Physical, thermal and sorption profile of starch obtained from *Tacca leontopetaloides*. **Starch/Starke**, 57, 55–61, 2005.

MARCIANO, C.S. **Efeito do amido da fruta da lobeira (*Solanum lycocarpum*) no controle da diabete Mellitus**. 1997. 86 p. Dissertação

(Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

McCREADY, R. M. HASSID, W.Z. **The separation and quantitative estimation of amylose and amylopectin in potato starch.** J. Am. Soc. 65: 1154, 1943.

MONTGOMERY, D. C. e RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada.** 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

MORRISON, W.R. Morrison, Starch lipids and how they relate to starch granule structure and functionality, **Cereal Foods World**, 40 (1995), 437–446, 1999.

MUHAMMAD, K. et al. Effect of pH on phosphorylation of sago starch. **Carbohydrate Polymers**, 42, 85-90, 2000.

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

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

REYES, F. G. R. et.al. Characterization of starch from ginger root (*Zingiber officinale*). **Starch/Starke**, v. 34, n. 2, 40–44, 1982.

RIBEIRO, A.; SERAVALLI, J. **Química dos alimentos.** Rio de Janeiro: LTC, 2004.

SCHMIDT, M.; CABELLO, C. **Estudo de propriedades de pasta de amidos de mandioca modificados com tripolifosfato e trimetafosfato.** XIII Congresso brasileiro de mandioca. 2009.

SCHOCH, T.J.; LEACH, H.W. Swelling power and solubility of granular starches. In: **Methods in carbohydrate chemistry.** c. III, item 28; New York and London; Academic Press, v. 4, 107-108, 1968.

STAHL, J.A. **Efeito da modificação por fosfatação sobre as características do amido de pinhão (*Araucaria angustifolia*, Bert, O. Ktze),** 2003, 106 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

STATSOFT. *Electronic Statistics Program.* Tulsa: StatSoft, 2007.

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

VERWIMP, T., VANDEPUTTE, G. E., MARRANT, K., DELCOUR, J. A. isolation and characterization of rye starch. **Journal of cereal Science**, v. 39, n. 11, 85–90, 2004.

VIEIRA, F.C. **Efeito do tratamento com calor e baixa umidade sobre características físicas e funcionais dos amidos de mandioca-salsa (*arracacia xanthorrhiza*), de batata-doce (*ipomoea batatas*) e de gengibre (*zingiber officinale*)**. 122, 2004. Dissertação (mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, São Paulo.

YONEMOTO, P. G. **Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo**. São José do Rio Preto (SP), 2006. 101p. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos). Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista.

WEBER, F.H.; COLLARES-QUEIROZ, F.P.; CHANG, Y.K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 4, 748-753, 2009.

ZHAO, Q.; YUE, X. X.; MAO, D. R. Comparative study of physical properties of four kinds of commonly used starches. **Food & Machinery**, 21(1), 22-24, 2005.

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

CAPÍTULO 4

EFEITOS DO TEMPO DE REAÇÃO E DA CONCENTRAÇÃO DE TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO SOBRE ALGUMAS PROPRIEDADES FUNCIONAIS DO AMIDO DA FRUTA-DE-LOBO (*Solanum lycocarpum*)

RESUMO:

O amido nativo, embora muito utilizado pela indústria em geral, apresenta resistência limitada às condições físicas usadas nos diferentes processos à qual é submetida. Assim, uma alternativa tem sido a modificação dos amidos naturais ou nativos, elaborando-se produtos amiláceos com as características necessárias para seus usos específicos. Por esse motivo, no presente trabalho foram estudados os efeitos relacionados ao tempo de reação e a concentração de tripolifosfato de sódio (TPS) sobre as propriedades funcionais (densidade (DEN), poder de inchamento (PI), índice de solubilidade em água (ISA), caracterização do gel (CG), turbidez (Tur), sinerese (Sin), viscosidade de pasta (VP), análise calorimétrica (AC)) do amido da fruta-de-lobo. Os amidos modificados foram obtidos com concentrações de TPS e tempos de reação nas proporções de 11/30 e 7/40, respectivamente. Dos amidos nativo e modificados foram determinados a DEN, PI, IS, CG, Tur, Sin, VP, AC. O amido nativo da fruta-de-lobo apresentou densidade $1,86 \text{ g.mL}^{-1}$ e a modificação provocou uma diminuição da densidade do mesmo em $1,35 \text{ g.mL}^{-1}$. O PI e o IS do amido nativo e modificados apresentaram diferenças significativas a partir da temperatura de 60°C . A modificação diminuiu a absorvância porque facilita a passagem da luz. A sinérese também foi influenciada pela modificação, ocorreu

um aumento com o número do ciclo de armazenamento, e uma diminuição com a modificação química. Os amidos modificados apresentaram maior VP do que o amido nativo devido a que os mesmos possuem maior PI e ISA. A análise calorimétrica do amido nativo e dos modificados apresentaram menores valores em relação às temperaturas de pasta obtidas pelo RVA.

Palavras-chave: amido, fosfatação, propriedades funcionais.

ABSTRACT:

The native starch, although widely used by industry generally has limited resistance to the physical conditions used in different processes to which it is submitted. Thus, an alternative has been the modification of native starches, is preparing starch products with the characteristics needed for specific uses. Therefore, in this study, we studied the effects related to reaction time and concentration of sodium tripolyphosphate (TPS) on the functional properties [density (DEN), swelling power (PI), water solubility index (WSI), characterization of the gel (CG), turbidity (Tur), syneresis (Sin), paste viscosity (PV), calorimetric analysis (CA)] of starch from the fruit-of-wolf. The modified starches were obtained with concentrations of TPS and reaction time in the proportions of 11/30 and 7/40, respectively. Native and modified starches were determined DEN, IP, IS, CG, Tur, Sin, VP, CA. The native starch fruit wolf's had a density 1.86 g.mL⁻¹ and the modification caused a decrease in the density of the same 1, 35 g.mL⁻¹. PI and SI of native starch and modified significantly different from the temperature of 60°C. The modification decreased the absorbance because it facilitates the passage of light. The syneresis was also influenced by the change, an increase in the number of cycle storage, and a decrease in the chemical modification. The modified starches showed higher PV than the native starch because of that have a higher PI and ISA. The calorimetric analysis of native starch and modified showed lower values in relation to dough temperatures obtained by RVA.

Keyword: Starch, phosphating, functional properties.

1. INTRODUÇÃO

O amido é um ingrediente importante para o setor industrial e constitui, por outro lado, um dos principais componentes da dieta humana. O amido existe como uma estrutura granular e é composto por amilose e amilopectina dispostos em regiões amorfas e cristalinas. Grânulos de amido também contêm quantidades mínimas de componentes menores, como proteínas, lipídios, pentosanas e minerais. As interações destes componentes com menor teor de amilose e amilopectina podem influenciar as propriedades e o comportamento funcional do amido (CHAN *et al.*, 2009).

As propriedades funcionais do amido possuem grande importância tecnológica, devido a suas características que garantem sua utilização, logo, o mercado de amido está crescendo e o seu uso em produtos alimentícios e têxteis está aumentando (LIMBERGER *et al.*, 2007). Devido a esse crescente consumo, o setor industrial necessita de amidos com características específicas, para conferir ao produto final propriedades reológicas importantes para sua maior qualidade (SILVA *et al.*, 2006). Portanto há interesse do setor industrial por de amidos capazes de atender tanto as novas exigências dos consumidores quanto às necessidades desse setor industrial, assim as modificações químicas são frequentemente realizadas nos amidos para alterar

suas propriedades naturais a fim de que eles possam ser utilizados em aplicações alimentícias ou industriais.

O comportamento de uma dispersão de amido, frente ao calor, ao frio, as forças de cisalhamento e agentes químicos, é decorrente da organização molecular, dos grupos OH e pontes de hidrogênio que produzem a reassociação das cadeias moleculares colocadas na amilose em forma paralela. Durante o aquecimento em presença de suficiente quantidade de água a aparência dos grânulos não muda, até atingir uma temperatura crítica, denominada de gelatinização. Nesse momento o grânulo perde as características de birrefringência (SAGUM & ARCOT, 2000).

O amido da fruta-de-lobo, sendo um fruto que pode ser cultivado em diferentes épocas do ano, com bom rendimento, poderia ser utilizado com êxito como nova fonte de amido para diversos usos, sendo uma fonte alternativa que pode ser utilizada nos processamentos industriais podendo substituir os amidos convencionais seja na sua forma nativa ou modificada.

Um dos tipos de modificação química mais utilizada com amidos naturais é a fosfatação com o tripolifosfato de sódio (TPS), por ser um sal de relativamente de baixo custo, pela facilidade de execução do processo e pela produção de pastas com boa claridade. A introdução de grupos fosfatos nas cadeias de amido causa a repulsão entre cadeias e aumenta sua hidratação (LIBERATO *et al.*, 2010).

Por outro lado, a absorção de água do amido assim como a solubilidade é decorrente da estrutura cristalina do amido, resultando da interação inter ou intramolecular por pontes de hidrogênio. Esta absorção é diferenciada dependendo da temperatura da água. Em água quente a rede micelar do amido é enfraquecida devido ao rompimento das pontes de hidrogênio, aumentando grandemente a absorção de água, ocorrendo com isto, inchamento do grânulo e solubilização do amido (SWINKELS, 2002).

Desta forma cada amido possui características específicas, neste caso o amido de fruta-do-lobo, objeto de estudo terá suas propriedades diferenciadas por ocasião da fosfatação. Por esse motivo, o presente trabalho tem por objetivo estudar os efeitos que causam o tempo de reação e a concentração de tripolifosfato de sódio sobre as propriedades funcionais (densidade, poder de inchamento, índice de solubilidade, caracterização do gel,

turbidez, sinérese, viscosidade de pasta, análise calorimétrica) do amido da fruta-de-lobo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Obtenção das amostras.

Parte do amido extraído foi fosfatado com tripolifosfato de sódio de acordo com método de Paschall (1964). Para tal, foram feitas soluções de TPS de 7 e 11% por 100 mL de água destilada, misturadas em tempos de reação de 40 e 30 min, respectivamente, escolhidos preliminarmente em estudo anterior até se obter teores de fósforo dentro do permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 2006).

2.2. Determinações analíticas das amostras

2.2.1. Determinação do teor de fósforo

O teor de fósforo (P) foi determinado de acordo com o procedimento descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (1985), usando um espectrofotômetro UV/visível (SP-2000UV) a 420 nm.

2.2.2. Densidade absoluta

A determinação da densidade absoluta (DA) dos amidos foi feita usando a metodologia descrita por Schoch & Leach (1964), com algumas modificações. Um picnômetro com capacidade de 10 mL com massa conhecida foi utilizado para medir a massa do picnômetro com o xilol (b), a densidade do xilol (d), a massa do picnômetro com xilol e amido (c). Para esta determinação foi utilizado 5 g (em base seca) de amido (a). A densidade absoluta (D) foi calculada como:

$$D = \frac{(a \times d)}{a + b - c} \quad (1)$$

2.2.3. Capacidade de ligação à água fria

A capacidade de ligação à água fria (CLAF) foi realizada segundo o método descrito por Medcall & Gilles (1965). Foram pesados 2,5 g de amostra em um tubo de centrífuga previamente tarado, adicionados 40 mL de água destilada e agitado em agitador orbital durante uma hora. Após, centrifugou-se por 10 min a 2200 rpm. O líquido sobrenadante foi removido. O tubo com o sedimento foi pesado e a água ligada ao amido determinada pela fórmula:

$$\text{CLAF (\%)} = \frac{\text{massa de água ligada}}{\text{massa do amido em base seca}} \times 100 \quad (2)$$

2.2.4. Poder de inchamento e índice de solubilidade em água

O poder de inchamento (PI) e índice de solubilidade em água (ISA) foram determinados segundo a metodologia de Schoch & Leach (1964) em temperaturas que variaram de 60 a 90 °C.

2.2.5. Caracterização do gel

A caracterização do gel de amido foi realizada segundo a técnica descrita por Oliveira & Cereda (2003), para determinação da turbidez e sinérese. Uma suspensão contendo 8% de amido em água foi aquecida até a obtenção de um gel translúcido, sendo este distribuído em cinco recipientes de 100 mL (aproximadamente 20 mL do gel por recipiente) e, após resfriamento, armazenados à temperatura de 4 °C. A turbidez foi realizada pela análise da

absorbância a 640 *nm* em espectrofotômetro UV/visível (SP-2000UV). Para a análise de sinérese mediu-se a porcentagem de água liberada dos géis, em relação à massa total, após centrifugação a 3000 rpm por 15 min durante os cinco dias da análise. Os resultados de turbidez (absorbância) e sinérese (volume de água) foram registrados para análise estatística no quinto dia da experimentação.

2.2.6. Viscosidade

A viscosidade foi determinada de acordo com o manual do Rapid Visco Analyser (RVA) utilizado. Suspensões de amido (2,5 g em 25 mL de água), corrigidas para 14% de umidade, foram analisadas de acordo com o seguinte regime tempo/temperatura: 50°C por 1 min, aquecimento de 50 a 95°C a uma taxa de 6°C/min, manutenção da pasta a 95°C por 5 min e resfriamento de 95 a 50°C a uma taxa de 6°C/min. A viscosidade foi expressa em RVU. Dos perfis gerados pelo RVA foram avaliados os seguintes parâmetros: viscosidade máxima (pico), viscosidade mínima, quebra de viscosidade (diferença entre a viscosidade máxima e viscosidade mínima da pasta mantida a 95°C por 5 min), viscosidade final e tendência à retrogradação (diferença entre a viscosidade final e da viscosidade mínima a 95°C por 5 min), temperatura de empastamento.

2.2.7. Análise calorimétrica

A análise calorimétrica foi realizada em um calorímetro diferencial de varredura DSC Q200 (TA Instruments, New Castle, EUA) de acordo com a metodologia de Fakirov *et. al.* (1997). O instrumento foi calibrado utilizando *indium* como padrão. Para determinação da temperatura de gelatinização da fécula, foram colocadas aproximadamente 5,0 mg de amostra de umidade conhecida em um cadinho de alumínio hermeticamente selado. Utilizou o perfil de varredura com equilíbrio a 5°C, aquecimento até 110°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de 50 mL de nitrogênio/min. A entalpia de gelatinização foi calculada com a ajuda do software Universal Analysis versão 4.3A.

2.3. Análise estatística

Os tratamentos consistiram nos binômios TPS/tempo de reação (em % min^{-1}) de soluções de TPS de 7 e 11% por 100 mL de água destilada para tempos de reação de 40 e 30 min, denominados de AT₁ e AT₂, respectivamente, sendo o amido nativo denominado de NA.

As médias das respostas obtidas foram expressas em valor \pm desvio padrão da média (LUNET *et al.*, 2006), submetidas à análise de variância e, quando significativa a nível de 5% de probabilidade, aplicou-se o teste de Tukey ao mesmo nível de significância anterior (GOMES, 2000). As análises estatísticas e os gráficos foram feitos usando o programa Statistica 7.0 (STATSOFT, 1998).

2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com os resultados da Tabela 1 observou-se que o amido nativo da fruta-de-lobo não contém fósforo (0,0%) na sua composição química, possui maior densidade ($1,87 \text{ mg mL}^{-1}$) e menor capacidade de ligação à frio (125,3%) que os seus similares modificados. Entretanto, a incorporação do fósforo nos amidos modificados dependeu do binômio TPS/tempo, sendo maior quanto maior a concentração de TPS e tempo de reação.

Tabela 1 - Teores de fósforo (P), densidades absolutas (DA) e capacidades de ligação em água fria (CLAF) do amido da fruta-de-lobo nativo e modificados*.

Tipo de amido	P (%)	DA (g mL^{-1})	CLAF (%)
---------------	-------	---------------------------	----------

NA	0,000±0,000 ^c	1,87±0,01 ^a	125,30±1,22 ^c
AT ₁	0,092±0,001 ^b	1,54±0,01 ^b	153,41±5,69 ^b
AT ₂	0,398±0,001 ^a	1,35±0,02 ^c	175,10±3,11 ^a

* Médias ± desvio padrão obtidos de três repetições.

NA = amido nativo; AT₁, AT₂ = amidos modificados com soluções de TPS de 7 e 11 mL por 100 mL de água destilada para tempos de reação de 40 e 30 min, respectivamente.

Foi observado uma relação inversa entre a densidade absoluta dos amidos modificados e o teor de fósforo, porém, o CLAF apresentou uma relação direta com o teor de fósforo. Os amidos modificados apresentaram menos densos (1,35-1,54 g mL⁻¹) e absorveram maior quantidade de água a frio (153,41-175,10%) que os amidos nativos da fruta-de-lobo (DA=1,87 g mL⁻¹ e CLAF=125,30%).

O aumento significativo da capacidade de ligação da água a frio do amido da fruta-de-lobo fosfatado se deve à repulsão entre grupos fosfato ligada às moléculas de amido no interior dos grânulos. Esses grupos possuem cargas negativas que se repelem, facilitando a penetração e absorção da água (SITOHY *et al.*, 2000), sendo que a força do gel será dependente da capacidade de formação de ligações de hidrogênio entre moléculas de amido e água, bem como da retenção física de moléculas de água no interior do grânulo de amido (SILVA *et al.*, 2003).

O aumento do valor de CLAF foi mais pronunciado quando o amido foi modificado, o que provavelmente é explicado pela alteração que este processo promove na estrutura granular do amido, afastando as cadeias de amilose e amilopectina, favorecendo a incorporação da água a frio.

A maior capacidade de ligação da água fria da amostra AT₂ provavelmente se deve a exposição do amido à maior concentração de TPS (11%) por 30 min. Esse tratamento promove maior afastamento das cadeias de amilose e amilopectina nos grânulos do amido, favorecendo a incorporação de água fria.

Os valores de CLAF para o amido de fruta-de-lobo nativo foi superior aos encontrados por Limberger *et al.* (2007) para o amido de quirera de arroz nativa (112,51) e as amostras modificadas do amido da fruta-de-lobo apresentaram valores inferiores as amostras fosfatadas de arroz (191,06).

Stahl (2003) estudando a CLAF encontrou valores para o amido fosfatado de milho (97,67) e de pinhão (97,79).

O aumento do poder de inchamento dos amidos modificados foi significativo, pois estes apresentaram grânulos de amido capazes de absorver maior quantidade de água em sua estrutura. A amostra AT₂ apresentou poder de inchamento e índice de solubilidade mais baixos em relação a amostra AT₁. A redução do poder de inchamento na amostra AT₂ pode ser atribuída à desintegração estrutural nos grânulos de amido durante o processo de modificação. O rompimento do grânulo pode afetar a capacidade de ligação de água diminuindo a capacidade de inchar.

O aumento do índice de solubilidade dos amidos modificados pode ser atribuído à lixiviação da cadeia de amilose, após o tratamento com tripolifosfato de sódio e o tempo de reação. Portanto, a lixiviação da amilose na cadeia dos amidos modificados permite os grânulos absorverem mais água e inchar mais do que o amido nativo.

O poder de inchamento e o índice de solubilidade dos amidos modificados apresentaram resultados menores do que os citados por Sitohy *et al.* (2000), e Limberger *et al.* (2007) para o amido de arroz fosfatado. Segundo estes autores, a introdução de grupos fosfato nos grânulos de amido pode reduzir as forças intermoleculares de ligação, devido à repulsão dos grupos fosfato negativamente carregado nas moléculas de amido, aumentando o poder de inchamento e a solubilidade.

Tabela 2 - Poder de inchamento e índice de solubilidade do amido da fruta-de-lobo nativo e modificados*.

Temperatura (°C)	Tipo de amido		
	NA	AT ₁	AT ₂
Poder de inchamento (g g ⁻¹)			
60	0,40±0,00 ^c	1,87±0,06 ^a	1,73±0,06 ^b
70	1,17±0,12 ^c	2,63±0,06 ^a	2,20±0,10 ^b
80	3,07±0,06 ^b	3,93±0,15 ^a	3,90±0,00 ^a
90	6,17±0,06 ^a	6,27±0,06 ^a	6,17±0,06 ^a
Índice de solubilidade (%)			

60	2,50±0,10 ^b	3,77±0,21 ^a	3,57±0,15 ^a
70	3,90±0,10 ^c	4,97±0,15 ^a	4,33±0,06 ^b
80	6,83±0,15 ^{bc}	7,33±0,15 ^a	7,27±0,21 ^{ab}
90	8,93±0,12 ^a	9,17±0,15 ^a	9,10±0,26 ^a

* Médias ± desvio padrão obtidos de três repetições

NA = amido nativo; AT₁ e AT₂ = amidos modificados com soluções de TPS de 7 e 11 mL por 100 mL de água destilada para tempos de reação de 40 e 30 min, respectivamente.

A caracterização do gel de amido nativo realizada para a análise de turbidez apresentou absorvância de 2,15 a 640 nm, após cinco dias de armazenamento à temperatura de 4°C (Tabela 3), a modificação diminuiu a absorvância e facilitou a passagem da luz, pois a estrutura granular se apresenta desorganizada provavelmente devido ao tempo de reação e concentração dos reagentes utilizados na fosfatação.

Na Tabela 3 a perda de água, ou sinérese, do gel de amido da fruta-de-lobo nativo e modificados com o tempo de estocagem, apresentaram valores entre 19 e 24% após 5 dias de análise. A amostra AT₂ apresentou maior estabilidade, indicando maior resistência à retrogradação que pode ser devido à alteração estrutural promovida pela fosfatação e tempo de reação. Segundo Ratnayake *et al.* (2001) estudando o amido de lentilha encontrou valores bem próximos aos encontrados no presente trabalho, sendo uma taxa relativamente alta, que está associada à elevada reassociação molecular durante o resfriamento e estocagem, fazendo com que as moléculas de água sejam liberadas em maior quantidade, mas Limberger *et al.* (2007) encontrou para o amido nativo e modificado de arroz valores bem menores, respectivamente, 12 e 2%.

Tabela 3 - Valores de turbidez e sinérese do amido da fruta-de-lobo nativo e modificados*.

Tipo de amido	Turbidez	Sinérese
NA	2,15±0,04 ^a	24,23±0,15 ^a
AT ₁	1,62±0,01 ^b	21,16±0,01 ^b
AT ₂	1,60±0,01 ^b	19,89±0,01 ^c

* Médias ± desvio padrão obtidos de três repetições

NA = amido nativo; AT₁ e AT₂ = amidos modificados com soluções de TPS de 7 e 11 mL por 100 mL de água destilada para tempos de reação de 40 e 30 min, respectivamente.

Os amidos modificados apresentaram diferença significativa na perda de água por sinérese em relação à amostra nativa, sendo que AT₁ e AT₂ apresentaram valores menores. Isto pode ser explicado pela incorporação de fosfato no amido responsável pela perda de água por sinérese, pois evita um contato entre as moléculas de amilose que se solubilizam durante o aquecimento e saem do interior do grânulo, impedindo a formação de microcristais (LIMBERGER *et al.*, 2007).

A redução da sinérese nos amidos modificados através da fosfatação também pode ser explicada pela repulsão entre os grupos de ésteres de fosfato, que impede a ligação das moléculas de hidrogênio do amido (WANG *et al.*, 2003).

A Tabela 4 mostra as mudanças registradas nas propriedades de pasta de amido da fruta-de-lobo nativo e modificadas. Analisando o pico máximo de viscosidade do amido nativo e modificados, verificou-se que a amostra AT₂ teve o maior pico de viscosidade devido seu maior teor de grupos fosfato nas cadeias adjacentes, o que aumenta a hidratação, enfraquecendo a extensão da ligação no domínio cristalino (CHAN *et al.*, 2009).

As amostras modificadas apresentaram maiores viscosidades provavelmente devido à concentração de tripolifosfato de sódio e o tempo de reação que evidenciaram o aumento do poder de inchamento. O pico desses amidos era esperado ser significativamente mais elevado do que o amido nativo por causa do maior poder de inchamento e índice de solubilidade exibido por estes amidos. Estes resultados são consistentes com os experimentos de Debet & Gidley (2006), onde um grande aumento da viscosidade máxima foi observado nos amidos de milho, feijão e sagu após a modificação química.

Segundo Singh *et al.* (2003) a altura do pico a uma dada concentração reflete a habilidade dos grânulos de inchar livremente antes da quebra física e os amidos que são capazes de inchar a um alto grau também são menos resistentes à quebra no cozimento exibindo diminuição significativa na viscosidade depois de atingir o pico máximo.

Tabela 4: Média das propriedades de pasta do amido da fruta-de-lobo nativo e modificados*.

Tipo de amido	Viscosidade (RVU)				Temperatura de pasta (°C)	
	Pico	Mínima	Quebra	Retrogradação	Final	
NA	367,7	275,7	91,9	44,6	320,4	70,7
AT ₁	520,4	359,7	160,7	21,2	380,8	65,7
AT ₂	525,7	383,6	142,1	17,6	401,3	66,6

* Médias \pm desvio padrão obtidos de três repetições.

NA = amido nativo; AT₁ e AT₂ = amidos modificados com soluções de TPS de 7 e 11 mL por 100 mL de água destilada para tempos de reação de 40 e 30 min, respectivamente.

A amostra nativa apresentou mais estável ao aquecimento, apresentando quebra (*breakdown*) reduzida quando comparada com as amostras modificadas, que mostraram elevados picos de viscosidade.

Após a quebra de viscosidade, com o resfriamento, foi observada tendência à retrogradação para o amido nativo de 44,6 RVU, atingindo uma viscosidade final de 320,4 RVU, para os amidos modificados a tendência a retrogradação foi baixa, provavelmente o baixo teor de amilose das amostras modificadas foi responsável pela baixa retrogradação. O amido do fruto-de-lobo mostrou um perfil de viscosidade com características desejáveis, como estabilidade à alta temperatura e estabilidade mecânica, o que o coloca como um bom ingrediente a ser usado em diversos alimentos processados.

A retrogradação reflete o grau de reorganização da pasta de amido, sendo que quanto menor a retrogradação, menor a sinérese, o que foi claramente observado neste estudo, quando confrontamos os resultados da Tabela 3 com os valores de retrogradação observados na Tabela 4.

O perfil de viscosidade do amido do fruto-de-lobo nativo (Tabela 4) apresentou temperatura de pasta de 70,7 °C sendo este valor superior ao encontrado para os amidos modificados. De acordo com Cereda *et al.* (2003) altas temperaturas de pasta evidenciam poucas regiões amorfas dos grânulos e baixa temperatura de pasta evidencia menor grau de associação nas zonas amorfas dos grânulos.

Pela análise calorimétrica observou-se que o aquecimento de suspensões de amido em excesso de água (> 60% b.u.) causou uma transição de primeira ordem, irreversível, denominada gelatinização, que correspondem ao rompimento, expansão e hidratação da estrutura granular e ainda

solubilização das moléculas de amido. Esta transição pode ser caracterizada por uma endoterma obtida através de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

A Tabela 5 apresenta as temperaturas de gelificação do amido da fruta-de-lobo nativo e modificados. Comparando as temperaturas iniciais de gelificação (T_0) obtidas do DSC com as temperaturas de pasta do RVA (Tabela 4), observa-se que a temperatura inicial de gelificação do amido da fruta-de-lobo nativo e modificados apresentaram menores valores em relação às temperaturas de pasta 70,7; 65,7 e 66,6°C, respectivamente.

De acordo com Pérez *et al.* (1998), a temperatura de pasta obtida pelo RVA apresentou valores maiores devido à sensibilidade em detectar os primeiros acréscimos na viscosidade de pasta dos amidos, diferente da temperatura inicial de gelificação, que é detectada quando os primeiros grânulos começam a se desorganizar. Os valores do DSC são mais precisos, enquanto os do RVA apresentam uma faixa de temperatura. Segundo Yoo & Jane (2002), uma única endoterma apresentada para todos os amidos, significa que não há amilose complexada com lipídios, já que estes, se existentes, poderiam fundir proporcionando uma endoterma na faixa de temperatura de 91-100°C.

De acordo com Noda *et al.* (1992), os parâmetros T_0 , T_p e T_c são influenciados pela estrutura molecular da região cristalina, que corresponde à distribuição das cadeias curtas de amilopectina.

Tabela 5: Propriedades de gelificação no DSC de amido da fruta-de-lobo nativo e modificados.

Tipo de Amido	Gelificação
---------------	-------------

	T_o (°C)	T_p (°C)	T_c (°C)	ΔH (J/g)
NA	62,23	66,14	75,00	9,66
AT ₁	55,25	61,60	65,55	8,09
AT ₂	55,11	62,32	65,01	6,40

T_o = temperatura inicial, T_p = temperatura de pico, T_c = temperatura de conclusão e ΔH = variação de entalpia.

DSC = calorímetro diferencial de varredura

NA = amido nativo; AT₁ e AT₂ = amidos modificados com soluções de TPS de 7 e 11 mL por 100 mL de água destilada para tempos de reação de 40 e 30 min, respectivamente.

O ΔH gel pode ser correlacionado com a cristalinidade da amilopectina e com a força com que as duplas hélices formadas por suas cadeias estão associadas com o grânulo do amido. Assim, quanto maior esse valor maior será a força necessária para o rompimento da estrutura dos grânulos, resultando em gelatinização. O amido nativo apresentou valor maior (9,66 J g⁻¹) indicando forte associação da amilopectina, comparado com os amidos modificados.

3. CONCLUSÕES

A modificação química do amido da fruta-de-lobo em diferentes tempos de reação com tripolifosfato de sódio provocou a diminuição da densidade do amido nativo.

As propriedades de poder de inchamento e o índice de solubilidade em água do amido nativo e modificado apresentaram diferenças significativas entre eles a partir da temperatura de 60°C.

- Em consequência da aplicação do tripolifosfato de sódio a modificação da estrutura amilácea provocou a diminuição da absorvância facilitando a passagem da luz.

- O tempo de estocagem das amostras provocou o aumento da turbidez, que pode estar relacionado com o arranjo das moléculas de amilose e amilopectina, o a dispersão da luz.

- A sinérese foi influenciada pela modificação, ocorreu um aumento com o número do ciclo de armazenamento, e uma diminuição com a modificação química, os amidos modificados tiveram perda de água significativamente reduzida em relação à nativa.

- Os amidos modificados apresentaram maior viscosidade de pasta do que o nativo devido os mesmos possuírem maior poder de inchamento e índice de solubilidade em água.

- Pela análise da calorimetria diferencial de varredura o amido nativo e os modificados apresentaram menores valores em relação às temperaturas de pasta obtidas pelo RVA estas apresentam maiores devido à sensibilidade da análise.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Portaria nº10, de 12 de abril de 1996. **Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil**: Brasília, 15 de abr. de 2006.

CEREDA, M.P.; DAIÚTO, E.R.; LEONEL, M.; SILVEIRA, S.R.S. **Avaliação da qualidade da fécula de inhame (*Dioscorea sp*) obtida por diferentes processos de extração**. In: Simpósio em ciência de alimentos, 2003, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 866-870, 2003.

CHAN, Hui-Tin; BHAT R.; KARIM A.A. **Effects of sodium dodecyl sulphate and sonication treatment on physicochemical properties of starch**. Food Biopolymer Science, Food Technology Division, School of Industrial Technology, Universiti Sains Malaysia, 11800 Minden, Penang, Malaysia. 2009.

DEBET; GIDLEY, 2006 M.R. Debet and M.J. Gidley, Three classes of starch granule swelling: Influence of surface proteins and lipids, **Carbohydrate Polymers**, 452–465, 2006. [Article](#). [View Record in Scopus](#) | [Cited By in Scopus \(19\)](#).

FAKIROV, *et al.*, Mechanical properties and transition temperatures of crosslinked-oriented gelatin, **Colloid Polym Sci**. v. 275, 307-314, 1997.

GOMES, F.P. **Curso de estatística experimental**. 12 ed. São Paulo: ESALQ/USP, 476, 2000.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3.ed. São Paulo, v.1, 1985.

LIBERATO, M. C.; BATISTA, W. P.; SILVA, C. E. i M. Propriedades químicas e de pasta dos amidos de trigo e milho fosforilados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, ahead of print Epub Feb 26, 2010.

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**. vol. 31 n.1, São Paulo, 2007.

LUNET, N.; SEVERO, M.; BARROS, H. **Desvio Padrão ou Erro Padrão**. Arquivos de Medicina, v. 20, n. 1 e 2, p. 55-59, 2006.

MEDCALF, D. G.; GILLES, K. A. Wheat starches. I. Comparison of physicochemical properties. **Cereal Chemistry**. v.42, 561, 1965.

NODA, T.; TAKAHATA, Y.; NAGATA, T. Properties of sweet potato starches from different tissue zones. **Starch/ Starke**, v.44, n.10, 365-368, 1992.

OLIVEIRA, M. A.; CEREDA, M. P. Pós-colheita de pêssegos (*Prunus pérsica* L. Bastsch) revestidos com filmes a base de amido como alternativa à cera comercial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, (supl), 28-33, 2003.

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

PÉREZ, E.; BREENE, W.M.; BAHNASSEY, Y. A. Variations in the gelatinization profiles of cassava, sagu and arrowroot native starches as measured with different thermal and mechanical methods. **Starch/Starke**, v.50, n.2-3, 70-72, 1998.

RATNAYAKE, W.S.; HOOVER, R.; SHAHID, F.; PEREIRA, C.; JANE, J. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of starches from four field pea. **Food Chemistry**, v.74, n.2, 189-202, 2001.

SAGUM, R. & ARCOT, J. Effect of processing methods on the starch, nonstarch polysaccharides and in vitro starch and protein digestibility three varieties of rice with varying levels of amylose. **Food Chemistry**, v. 70, n.1, 107-111, 2000.

SCHOCH, T. J.; LEACH, H. W. Swelling power and solubility of granular starches. In: **Methods in carbohydrate chemistry**. c. III, item 28; New York and London; Academic Press, v. 4, 107-108, 1964.

SILVA, L. P. *et al.* **Uso de diferentes metodologias para a determinação de amido resistente em arroz**: um estudo preliminar. 3rd International Temperate Rice Conference, Uruguay, 2003.

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

SINGH, J. *et al.* Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**. v. 81, 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.

STAHL, J.A. **Efeito da modificação por fosfatação sobre as características do amido de pinhão (*Araucaria angustifolia*, Bert, O. Ktze)**, 2003, 106 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

STATSOFT INC., **Statistical for Windows**, Version 6.0, 2300 East 14th Street, Tulsa, OK, 74104, USA, 1998.

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

YOO, S.H.; JANE, J.I. Structural and physical characteristics of waxy and other wheat starches. **Carbohydrate Polymers**, v.49, n.3, 297-305, 2002.

WANG, Ya-Jane; TRUONG, Van-den; WANG, L. Structures and rheological properties of corn starch as affected by acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v.52, 321–333, 2003.

CONCLUSÃO GERAL

A fosfatação modificou as características do amido nativo, o que amplia a utilização deste subproduto na indústria de alimentos, mas em qualquer aplicação, o amido deve ser capaz de resistir ao processo pelo qual passa o alimento e manter suas características até o consumo final.

A mudança mais desejada nas amostras modificadas foi em relação ao teor de fósforo que não podia ultrapassar a porcentagem recomendado pela legislação (0,4%) e ao mesmo tempo tinha que se aproximar com o teor máximo estabelecido.

A amostra modificada em 40 min de reação e 7% de tripolifosfato de sódio proporcionou mudanças nas propriedades reológicas do amido, como aumento do poder de inchamento e índice de solubilidade, redução da turbidez e sinérese e retrogradação em relação à amostra nativa. Desta forma é possível propor a utilização desta amostra com a finalidade de obter uma matéria-prima para elaboração de produtos alimentícios com diferentes aplicações na nutrição humana. Assim sendo, o processo de modificação torna-se viável economicamente.

