

UNIVERSIDADE SAGRADO CORAÇÃO

LETÍCIA ZABAGLIA DA SILVA

MODIFICAÇÕES QUÍMICAS EM AMIDOS

BAURU

2010

LETÍCIA ZABAGLIA DA SILVA

MODIFICAÇÕES QUÍMICAS EM AMIDOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Química, sob orientação da Prof.^a Dr.^a Ana Paula Cerino Coutinho.

BAURU

2010

S5866m

Silva, Letícia Zabaglia da

Modificações químicas em amidos / Letícia Zabaglia da Silva -- 2010.
35f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Paula Cerino Coutinho.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química) - Universidade Sagrado Coração - Bauru - SP.

1. Amido modificado. 2. Esterificação. 3. Fosfatação.
4. Oxidação. I. Coutinho, Ana Paula Cerino. II. Título.

LETÍCIA ZABAGLIA DA SILVA

MODIFICAÇÕES QUÍMICAS EM AMIDOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Química, sob orientação da Prof^a. Dr^a. Ana Paula Cerino Coutinho.

Banca examinadora

Prof^a. Ms^a. Setsuko Sato

Universidade Sagrado Coração

Prof. Ms. Carlos Henrique Conte

Universidade Sagrado Coração

Bauru, 16 de dezembro de 2010.

Dedico este trabalho à meus pais e minha família que sempre me ajudaram e me apoiaram em todos os momentos e à minha orientadora, que me deu todo apoio necessário.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus. Aos meus pais, avós, tia e amigas, que me apoiaram na realização desse trabalho. À orientadora, professores e Universidade, pela orientação e apoio necessário.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar o processo de gelatinização e as modificações químicas no amido, como: modificação por oxidação e fosfatação, analisando suas propriedades funcionais e sensoriais.

Amidos nativos e modificados têm grande importância na indústria, principalmente alimentícia. O amido é um produto amiláceo, sintetizado nas folhas, e encontrados em alimentos como arroz, milho e batata; é muito importante na alimentação humana, pois fornece de 70 a 80% das calorias consumida pelo homem. O amido é formado por dois polímeros, a amilose e a amilopectina, formando uma estrutura granular semicristalina. A amilose tem estrutura linear e é formada por unidades de α -D-glicose ligadas em α -(1,4), sua principal característica é a capacidade em formar gel depois do processo de gelatinização do amido; a amilopectina tem estrutura ramificada, e é formada por cadeias de resíduos de α -D-glicose, ligadas em α -(1,4) e α -(1,6). Há alguns processos que podem afetar as propriedades dos amidos. Um deles é a gelatinização, que consiste na transformação do amido granular em gel, podendo causar inchamento dos grânulos, solubilização do amido e perda de sua estrutura cristalina. Embora o uso do amido seja antigo, alguns não possuem características específicas a determinados tipos de processamentos; então há a necessidade de se fazer modificações em sua estrutura para ele se adequar à aplicação industrial. Os amidos têm tendências em formar pastas e géis, aumentar e/ou diminuir o tempo de resfriamento e descongelamento, melhorar a textura de pastas ou géis.

Palavras-chave: Amido modificado. Fosfatação. Gelatinização. Oxidação.

ABSTRACT

The objective of this paper was to study the gelatinization process and the chemical modification in the starch as: modified by oxidation and phosphorylation, analyzing their functional properties and sensories.

Native and modified starches have great importance in the industry, food mainly. The starch is starchy product, synthesized in the leaves, and found in foods such as rice, corn and potatoes; it's very important in human nutrition, because it provides 70 to 80% of calories consumed by man. The starch is formed by two polymers, the amylose and the amylopectin, forming a semicrystal-clear granular structure. Amylose has a linear structure and is formed by units of α -D-glucose linked in α -(1,4), its main feature is the capacity to form gels after gelatinization process of starch; the amylopectin has already branched structure, and it's formed by residues of α -D-glucose, linked in α -(1,4) and α -(1,6). There are some processes that can affect the properties of starches. One is the gelatinization, which is the transformation of starch granular in gel, which can cause swelling of the granules of starch, solubilization and loss of its crystal structure. Although the use of starch is old, some don't have specific characteristics to determinated kinds of processings, so there is need to make changes in its structure so that it adapts to industrial application. The starches have tendency to form paste and gel, increase and decrease the cooling and thawing, improve the pastes and gels texture.

Keywords: Modified starch. Phosphorylation. Gelatinization. Oxidation.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das diferentes fontes de amido.....	14
---	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Formação do amido: amilose e amilopectina.....	15
Figura 2	Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b).....	16
Figura 3	(A) Ligações (α -1,4) da molécula de amilose. (B) Ligações (α -1,4) e (α -1,6) da molécula de amilopectina.....	17
Figura 4	Estrutura da amilose (polímero linear composto por D-glicoses unidas em α -(1,4)).....	18
Figura 5	Estrutura da amilopectina (polímero ramificado composto por D-glicoses unidas em α -(1,4) e α -(1,6)).....	19
Figura 6	Classificação das cadeias de amilopectina.....	20
Figura 7	Processo dos grânulos de amido durante seu aquecimento.....	22
Figura 8	Alterações dos grânulos de amido em suspensão submetidos a processos térmicos.....	25

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	13
3	AMIDOS	14
3.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AMIDO	15
3.1.1	Amilose	17
3.1.2	Amilopectina	19
4	GELATINIZAÇÃO	22
5	MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DO AMIDO	26
5.1	AMIDOS MODIFICADOS POR OXIDAÇÃO	28
5.2	AMIDOS MODIFICADOS POR FOSFATAÇÃO	30
6	CONCLUSÃO	31
	REFERÊNCIAS	32

1 INTRODUÇÃO

O amido é utilizado pela indústria alimentícia como ingrediente em alimentos processados (SHIRAI et al., 2007). Pelo baixo custo, o amido pode, dependendo do tipo, ser empregado como ingrediente calórico, melhorar as propriedades funcionais em sistemas alimentícios (SILVA et al., 2008), servir como espessantes, emulsificantes e estabilizantes, e facilitar o processamento (SILVA et al., 2006). Quando novos produtos são desenvolvidos, amidos com propriedades específicas são utilizados para conferir a funcionalidade desejada ao alimento (SILVA et al., 2008).

As aplicações industriais de amido são limitadas devido ao seu uso principalmente na forma nativa, não modificada. (SHIRAI et al., 2007).

Embora o amido nativo, sem modificação, seja usado há muito tempo como ingrediente no preparo de diversos produtos, nem sempre possui propriedades físico-químicas adequadas a todos os tipos de processamento. Entretanto, a utilização de amidos nativos é limitada em função das condições de processamento, como temperatura e pH, que restringem sua aplicação em escala industrial (SILVA et al., 2008).

Com o crescimento e o aperfeiçoamento da indústria de amido, houve a necessidade de produtos com características específicas para atender as exigências do mercado (LEONEL; JACKEY; CEREDA, 1998). Uma alternativa desenvolvida é a produção de amidos modificados, ou seja, uma modificação química, física ou enzimática do amido para a fabricação de alimentos preparados, que tem o objetivo de superar uma ou mais limitações dos amidos nativos e aumentar assim a utilidade deste polímero nas aplicações industriais (APLEVICZ; DEMIATE, 1997) e também o seu valor (SHIRAI et al 2007).

Segundo Silva et al. (2006), algumas razões que levam à modificação são: diminuir a retrogradação e a tendência das pastas em formarem géis; modificar as características de cozimento (gomificação); aumentar a estabilidade das pastas ao resfriamento e descongelamento, a transparência das pastas ou géis e a adesividade; melhorar a textura das pastas ou géis e a formação de filmes; e adicionar grupamentos hidrofóbicos, conferindo poder emulsificante.

Silva et al. (2008) diz que o grau de modificação dos amidos é produzido por condições controladas de temperatura e pH e estas modificações afetam diretamente o preço e a aplicação dos mesmos.

Devido a isso, são necessárias constantes pesquisas sobre novos amidos modificados que apresentem propriedades específicas capazes de conferir os atributos para a elaboração de um produto de qualidade. (SHIRAI et al., 2007).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi estudar o processo de gelatinização do amido, bem como as diferentes modificações do mesmo, analisando suas propriedades funcionais e sensoriais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o grânulo do amido: formação e composição;
- Comparar as moléculas de amilose e amilopectina;
- Verificar o processo de gelatinização;
- Entender as modificações do amido;
- Analisar as diferentes formas de modificações do amido.

3 AMIDOS

O amido é um produto amiláceo sintetizado nas folhas, formado nos plastídios superiores das plantas, onde atua como carboidrato de reserva temporário, acumulando-se nos cloroplastos durante o dia. Podem ser encontrados em sementes, frutas, tubérculos e raízes (DENARDIN; SILVA, 2009).

São extraídos tanto de órgãos de reservas, quanto de grãos de cereais (milho, arroz e trigo) e tubérculos e raízes (batata e mandioca) (SILVA et al., 2006). Contêm quantidades significativas de amido, e são de extrema importância na alimentação humana, fornecendo de 70 a 80% das calorias consumidas pelo homem (SILVA, 2008), como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Composição das diferentes fontes de amido

	Mandioca	Batata	Milho	Trigo
Umidade	69%	78%	12%	12,0%
Proteína	1,5%	2,0%	8,8%	10,5%
Gordura	0,2%	0,1%	3,8%	1,9%
Fibra	0,7%	0,9%	2,6%	1,4%
Cinzas	0,6%	1,0%	1,4%	1,3%
Amido	28%	18%	72,6%	72,9%

Fonte: **ZAUBERMAN, M.**, 1997. Engomagem - Preparação - Meio ambiente Por um Consenso de Harmonia. Fórum Têxtil. Disponível em: < <http://www.forumtextil.com.br/engomagem.htm> > Acesso em: 14 out. 2010.

O amido, sem alteração, denomina-se nativo, tendo grande aplicação em diversos setores como indústria de papel, farmacêutica, siderúrgica, alimentícia, plástica e têxtil (ALEVICTZ; DEMIATE, 2007).

Conto (2009, p. 9) diz que:

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

Segundo Lobo e Silva (2003), as mesmas serão evidenciados após solubilização dos grânulos e separação, como mostra a Figura 1.

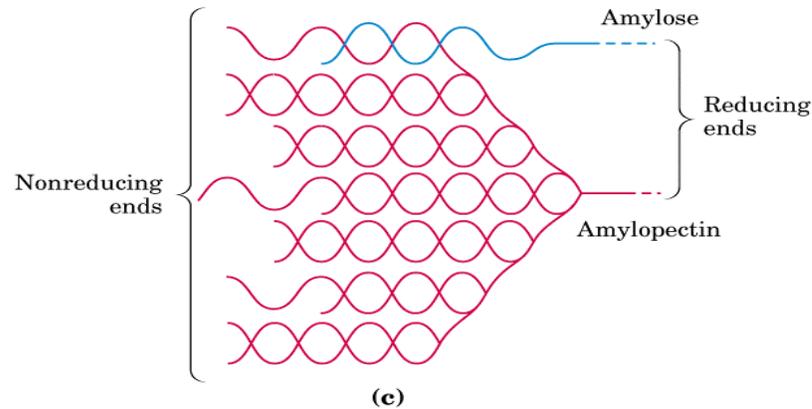


Figura 1 - Formação do amido: amilose e amilopectina

Fonte: COUTINHO (2007).

O amido, polissacarídeo de baixo custo, é amplamente utilizado na indústria de alimentos como agente espessante e gelificante (CONTO, 2009).

Conto (2009) ainda visa o crescimento do consumo mundial de amido para os próximos anos, com a passagem da produção de 60 milhões para 70 milhões de toneladas em 2010.

3.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AMIDO

Quimicamente, pode-se afirmar que o amido é um polímero formado pela reação de condensação de moléculas de α -glicose com eliminação de água. Amidos são polissacarídeos, ou seja: carboidratos que, por hidrólise, originam uma grande quantidade de monossacarídeos. São polímeros naturais. Portanto, os polissacarídeos são macromoléculas formadas pela união de muitos monossacarídeos (RECHSTEINER, 2009, p. 15).

Para Corradini et al. (2005), o amido nativo possui estrutura granular semicristalina, cujos grânulos são constituídos por macromoléculas de amilose e amilopectina. Enquanto a amilose consiste de cadeias lineares, a amilopectina consiste de cadeias ramificadas, como mostra a Figura 2.

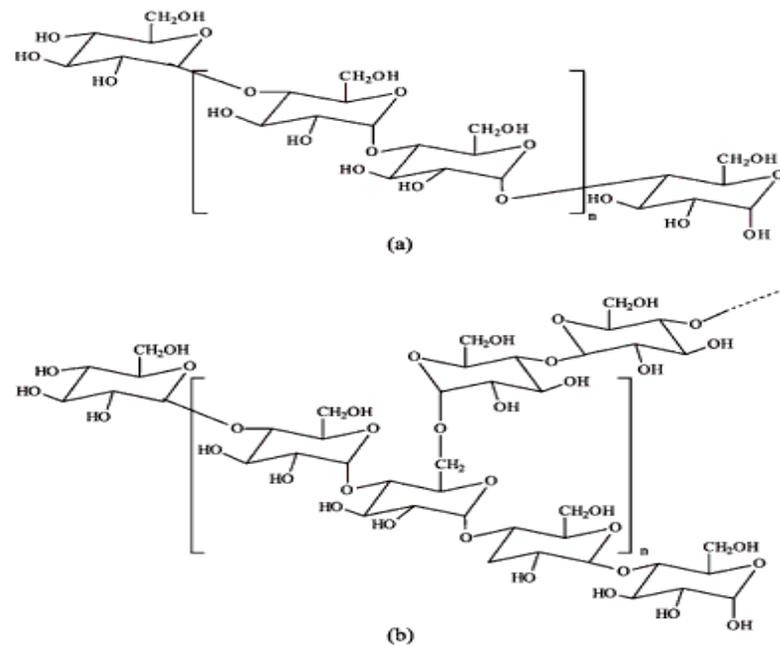
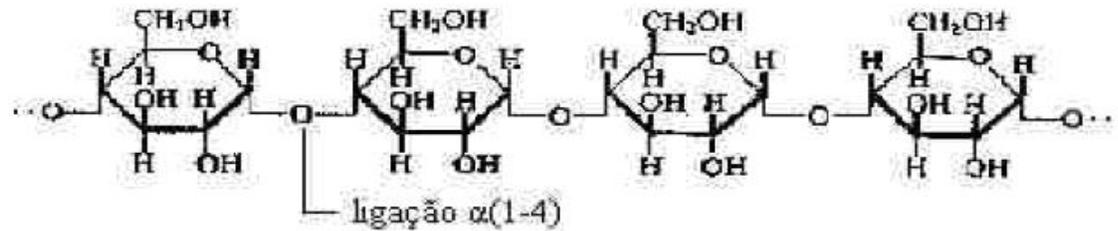


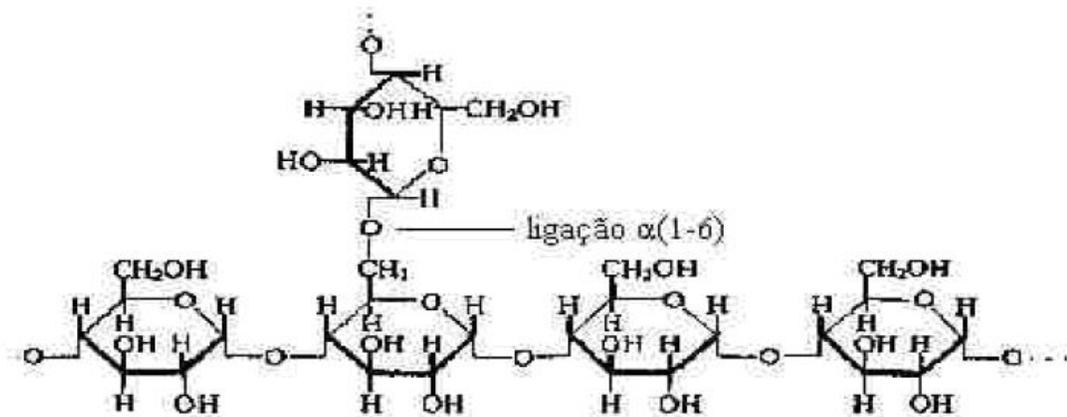
Figura 2 – Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b)

Fonte: CORRADINI et al. (2005).

De acordo com Denardin e Silva (2009), o que origina uma cadeia linear na estrutura da amilose é a união das unidades de glicose por ligações glicosídicas em α -1,4. Já a origem da cadeia ramificada da amilopectina é a união das unidades de glicose em α -1,4 e α -1,6, como mostra a figura 3.



(A)



(B)

Figura 3 – (A) Ligações (α -1,4) da molécula de amilose. (B) Ligações (α -1,4) e (α -1,6) da molécula de amilopectina.

Fonte: COUTINHO (2007).

3.1.1 AMILOSE

A amilose é um polímero de estrutura linear, formado por unidades de α -D-glicose ligadas em α -1,4), com poucas ligações α -1,6), como mostra a figura 4 (DENARDIN; SILVA, 2009).

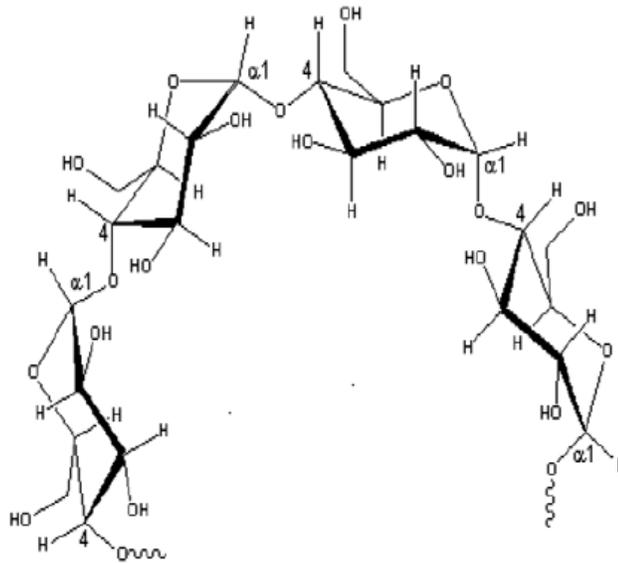


Figura 4 – Estrutura da amilose (polímero linear composto por D-glicoses unidas em α -(1,4)).

Fonte: DENARDIN; SILVA (2009).

A amilose adquire uma conformação helicoidal facilmente, pois as cadeias de α -D-glicose costumam enrolar-se em espiral, formando uma estrutura na qual a hélice é formada por ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das moléculas. O interior da α -hélice contém somente átomos de hidrogênio (lipofílico), enquanto os grupos hidroxila posicionam-se no lado externo da mesma (RECHSTEINER, 2009).

A amilose pode estar presente sob a forma de complexos amilose-lipídios (LAM - lipid-amylose complexes) ou de amilose livre (FAM - free amylose). Os LAM, embora detectados no amido nativo, possivelmente sejam formados em maior extensão durante o tratamento hidrotérmico ou a gelatinização (DENARDIN; SILVA, 2009).

Para os mesmos autores, muitas propriedades da amilose podem ser explicadas pela sua habilidade em formar diferentes estruturas moleculares. Em soluções aquosas neutras, a estrutura normal de espiral possui a capacidade de interagir com iodo, produzindo complexo de inclusão helicoidal com aproximadamente seis moléculas de amilose por giro, no qual o iodo se encontra na cavidade central da hélice. Nesse momento, segundo Rechsteiner (2009), o complexo formado se torna instável em soluções aquosas, formando um retículo pela propriedade de retrogradação.

Além disso, mudanças moleculares tornam possível a formação de complexos com moléculas de lipídios nas regiões superficiais do grânulo, o que inibe a degradação do amido por

enzimas como fosforilase, α -amilase e β -amilase. Outros complexos de inclusão helicoidal que podem ser formados com a amilose incluem alguns álcoois e ácidos orgânicos (DENARDIN; SILVA, 2009).

A característica mais conhecida da amilose é sua habilidade de formar gel depois do grânulo de amido ser gelatinizado. Este comportamento é evidente em certos amidos que contêm alto teor de amilose. A formação do gel decorre principalmente da reassociação dos polímeros de amido solubilizados depois de cozidos e pode acontecer bem rapidamente com polímeros de cadeia linear (RECHSTEINER, 2009).

3.1.2 AMILOPECTINA

A amilopectina é o componente de estrutura ramificada do amido. Formada por cadeias de resíduos de α -D-glicose (entre 17 e 25 unidades), unidos em α -(1,4), sendo fortemente ramificada, com 4% a 6% das ligações em α -(1,6), como mostra a figura 5 (DENARDIN; SILVA, 2009).

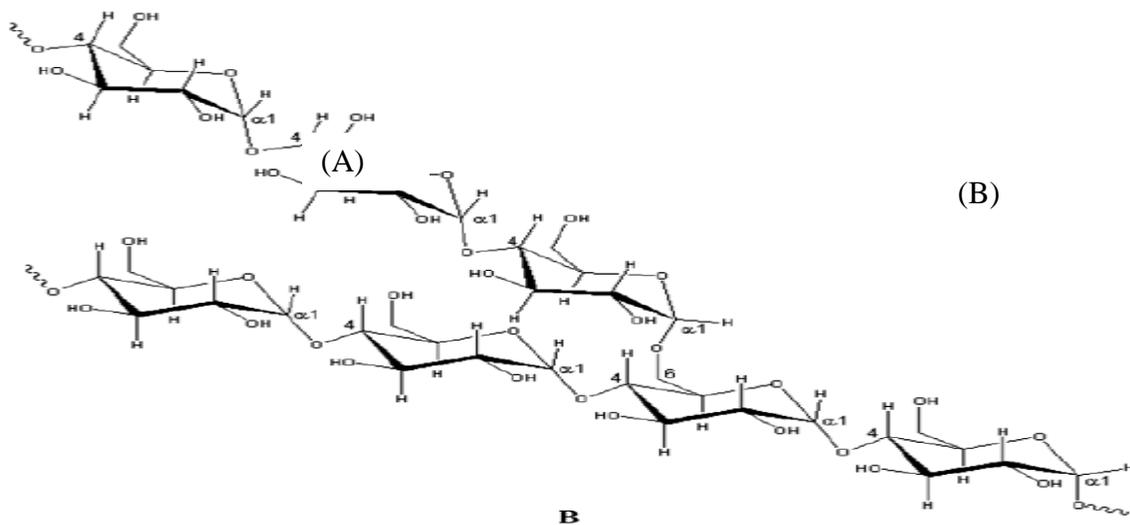


Figura 5 – Estrutura da amilopectina (polímero ramificado composto por D-glicoses unidas em α -(1,4) e α -(1,6)).

Fonte: DENARDIN; SILVA (2009).

A amilopectina é degradada pela ação da α -amilase nas uniões α -(1-4), produzindo dextrinas α -limite (cadeias residuais que contém os pontos de ramificação) e, posteriormente, por ação das enzimas pululanase e isoamilase que atuam nas ligações α -(1-6), produzindo maltose (DENARDIN; SILVA, 2009).

As cadeias de amilopectina estão organizadas de maneiras diferentes, sugerindo uma classificação de cadeias A, B e C, como mostra a figura 6. O tipo A é composto por uma cadeia não-redutora de glicoses unidas por ligações α -(1,4) sem ramificações, sendo unida a uma cadeia tipo B por meio de ligações α -(1,6). As cadeias do tipo B são compostas por glicoses ligadas em α -(1,4) e α -(1,6), contendo uma ou várias cadeias tipo A e podem conter cadeias tipo B unidas por meio de um grupo hidroxila primário. A cadeia C é única em uma molécula de amilopectina, sendo composta por ligações α -(1,4) e α -(1,6), com grupamento terminal redutor (DENARDIN; SILVA, 2009).

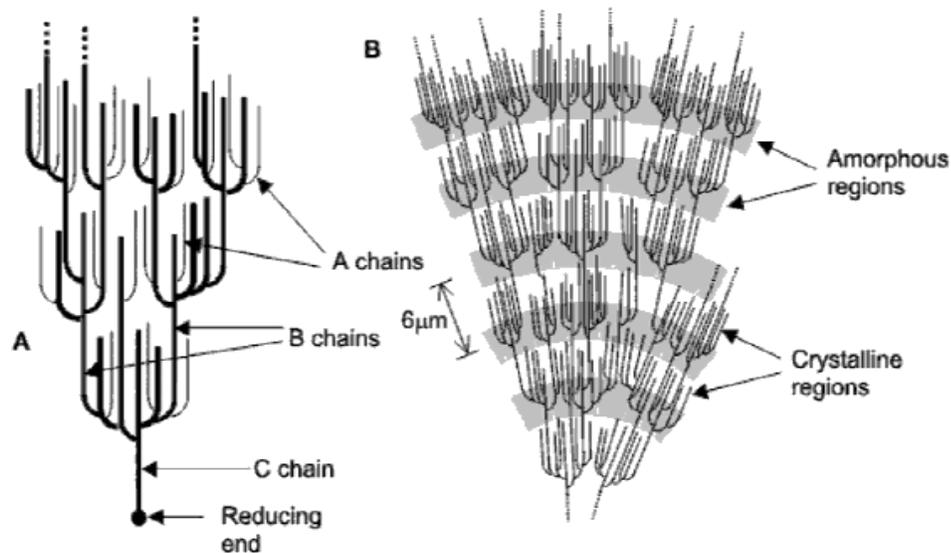


Figura 6 - Classificação das cadeias de amilopectina

Fonte: DENARDIN; SILVA (2009).

A amilopectina é a mais importante das duas frações, pois sozinha é suficiente para formar o grânulo, como ocorre em mutantes que são desprovidos de amilose. Quanto à amilose, sua localização exata dentro do grânulo ainda é uma tarefa difícil. Acredita-se que ela esteja localizada entre as cadeias da amilopectina e aleatoriamente entremeadada entre as regiões amorfas

e cristalinas. As moléculas de amilose maiores estão concentradas no centro do grânulo e, provavelmente, participam das duplas hélices com a amilopectina, enquanto as moléculas menores presentes na periferia podem ser lixiviadas para fora do grânulo. Apesar de seu limitado papel na formação de cristais, a amilose pode influenciar a organização das duplas hélices, interferindo na densidade de empacotamento das cadeias de amilopectina (DENARDIN; SILVA, 2009).

4 GELATINIZAÇÃO

Há alguns fenômenos que afetam as propriedades dos amidos. Um deles é a gelatinização, que é o processo de transformação do amido granular em pasta viscoelástica (SOUZA; ANDRADE, 2000). Nesse processo, o amido é aquecido com água e seus grânulos incham irreversivelmente, fazendo com que ocorra a perda da organização estrutural com fusão dos cristais. (DENARDIN, SILVA, 2009).

A gelatinização do amido pode causar mudanças irreversíveis em suas propriedades, como inchamento dos grânulos, solubilização do amido e perda da estrutura cristalina (GONÇALVES, 2007).

Quando o amido é aquecido com excesso de água, em altas temperaturas, seus grânulos incham até romperem, destruindo a ordem molecular e causando mudanças irreversíveis em suas propriedades (SOUZA; ANDRADE, 2000). Durante o aquecimento, as moléculas de água formam ligações de hidrogênio entre a amilose e amilopectina, expondo seus grupos hidroxila, aumentando o inchamento e a solubilidade do grânulo. O poder de inchamento e solubilidade varia de acordo com a fonte do amido, que fornece evidências da interação entre as cadeias de amido dentro dos domínios amorfos e cristalinos. A extensão destas interações é influenciada pela proporção amilose:amilopectina e pelas características dessas moléculas (distribuição e peso molecular, grau e comprimento de ramificações e conformação) (DENARDIN; SILVA, 2009), como mostra a Figura 7.



Figura 7 – Processo dos grânulos de amido durante seu aquecimento.

Fonte: GONÇALVES (2007).

Porém, se o amido for aquecido em pouca quantidade de água, ou em água fria, o fenômeno que indica o rompimento de seus grânulos chama-se fusão (SOUZA; ANDRADE, 2000).

Quando o amido está presente em água fria, os grânulos de incham ligeiramente de 10 a 20% devido a difusão e absorção da água nas regiões amorfas, mas esse inchamento, é um processo reversível ao serem desidratados. Contudo, quando os grânulos são aquecidos em água a temperaturas maiores, se alcança um ponto onde os grânulos inchados apresentam um fenômeno irreversível, perdendo a ordem estrutural (perda da birrefringência), que é devido a fusão dos cristais. Quando os grânulos continuam se expandindo, a amilose é lixiviada para a fase aquosa intergranular. Estas mudanças moleculares levam a um aumento significativo na viscosidade da amostra. Em conjunto, a ruptura da estrutura granular, o inchamento devido a hidratação e a solubilização das moléculas de amido, mostram o término da gelatinização (GONÇALVES, 2007, p.26).

A gelatinização ocorre a uma temperatura entre 50 e 70°C, dependendo do tipo do amido e da sua origem, sendo definida como um rearranjo molecular (SILVA et al., 2006). Cada amido tem sua faixa de temperatura de gelatinização característica, correspondente ao ponto de máxima viscosidade do amido. Essa temperatura é medida a partir do desaparecimento das zonas cristalinas do grão até seu fim (GONÇALVES, 2007).

Existem muitos fatores que afetam essa temperatura, sendo o principal deles a presença de água. Isso porque além de exercer efeito na condução de energia, a água atua como agente plastificante nos cristais de amido. Com isso, sua presença diminuirá a temperatura de transição

vítrea, diminuindo conseqüentemente, a temperatura de fusão (desorganização) dos cristais e aumentando a suscetibilidade do amido à digestão pelas amilases do trato gastrointestinal (DENARDIN; SILVA, 2009).

A gelatinização se inicia no hilum e se expande rapidamente para a periferia do grânulo, ocorrendo primeiramente nas regiões amorfas devido à fragilidade das ligações de hidrogênio nessas áreas. Conforme os grânulos continuam se expandindo, ocorre a lixiviação da amilose da fase intergranular para a fase aquosa, resultando no aumento substancial das propriedades reológicas do sistema. O conjunto de mudanças que envolvem a ruptura da estrutura granular, o inchamento, a hidratação e a solubilização das moléculas de amido são definidos como o fim da gelatinização (DENARDIN, SILVA, 2009).

Segundo o mesmo autor, as propriedades de inchamento e gelatinização são controladas, em parte, pela estrutura molecular da amilopectina (comprimento de cadeia, extensão de ramificação, peso molecular), composição do amido (proporção amilose:amilopectina e teor de fósforo) e arquitetura granular (proporção de regiões cristalinas e amorfas). Normalmente, altas temperaturas de transição têm sido associadas a altos graus de cristalinidade, os quais fornecem a estabilidade estrutural e tornam os grânulos mais resistentes à gelatinização.

Na figura 8, tem-se as fases do grânulo de amidos durante o processo de gelatinização.

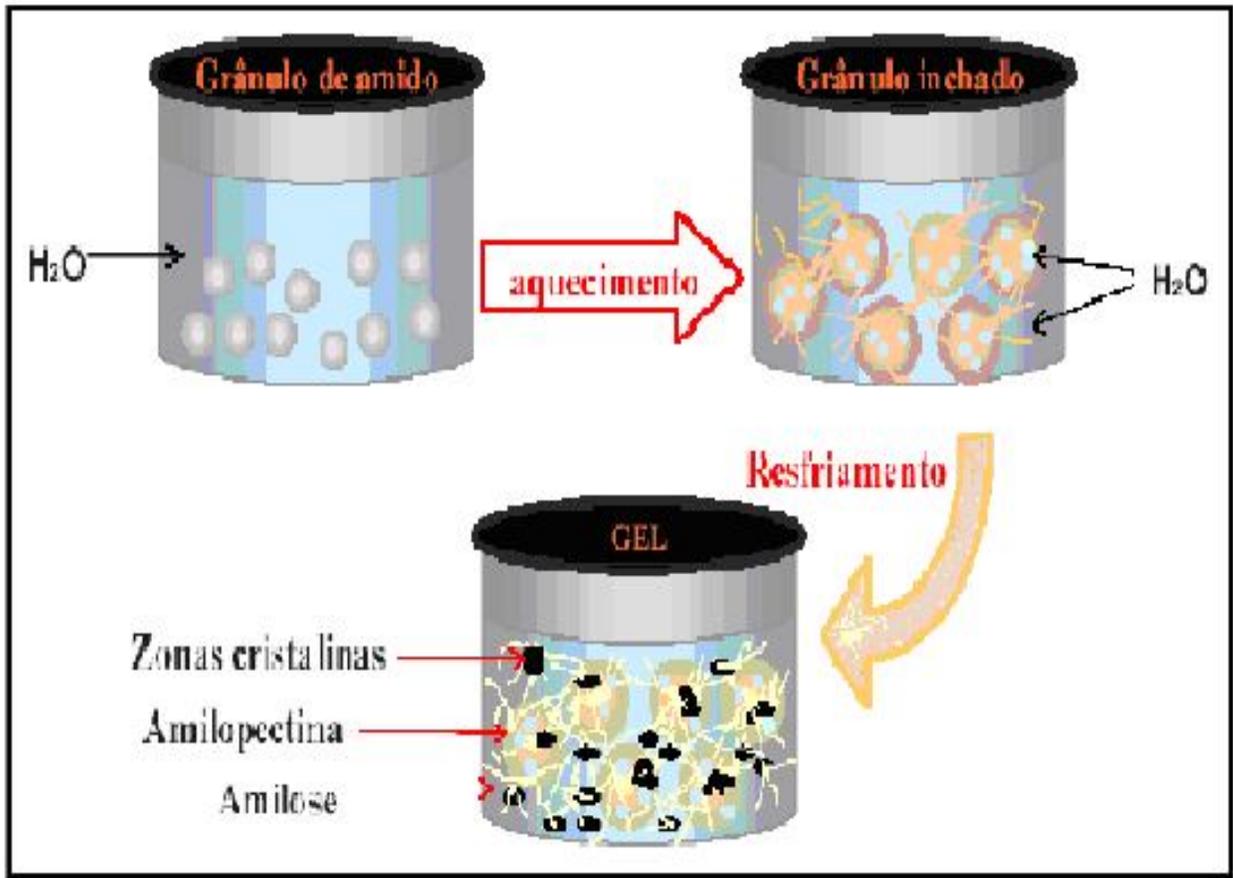


Figura 8 – Alterações dos grânulos de amido em suspensão submetidos a processos térmicos.

Fonte: GONÇALVES (2007).

Após a gelatinização, as moléculas de amilose têm tendência a se associarem através da formação de ligações de hidrogênio com outras moléculas de amilose adjacentes (GONÇALVES, 2007). Isto ocorre porque as cadeias de amido perdem energia durante a gelatinização, e as ligações de hidrogênio ficam mais fortes, formando assim, uma estrutura ordenada. Tal processo chama-se Retrogradação.

A retrogradação é um processo complexo do estado inchado ou solubilizado do amido para o estado insolúvel e depende de muitos fatores como: fonte e concentração de amido, condições de aquecimento e resfriamento, pH e presença de solutos como lipídeos e açúcares. Este processo consiste de duas fases: a gelificação das moléculas exsudadas dos grânulos durante a gelatinização e a recristalização da amilopectina (GONÇALVES, 2007).

5 MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DO AMIDO

O amido tem sido utilizado na indústria de alimentos como ingrediente que possui valor calórico e melhora as propriedades funcionais em sistemas alimentícios. Nas indústrias agroalimentares, os amidos e derivados são utilizados como ingredientes, componentes básicos ou aditivos adicionados em baixas quantidades para melhorar a fabricação, apresentação ou conservação. Dependendo de sua fonte botânica e de sua natureza nativa ou modificada, o amido pode, entre outras funções, facilitar o processamento, fornecer textura, servir como espessante, fornecer sólidos em suspensão ou proteger os alimentos durante o processamento, desempenhando assim, um importante papel no controle das características de um grande número de alimentos processados (RECHSTEINER, 2009).

Porém, cada amido é único e quando se reconhece isso abrem-se caminhos para o desenvolvimento de novos produtos. Os amidos naturais ou nativos não são os mais adequados para processamentos específicos, pois intumescem rapidamente, hidratam facilmente, rompem-se, perdem viscosidade e produzem uma pasta pouco espessa, bastante elástica e coesiva. Então, torna-se necessário modificar o amido nativo para proporcionar características desejáveis aos alimentos (RECHSTEINER, 2009).

As modificações químicas dos amidos são realizadas com a finalidade de se obter produtos amiláceos com propriedades necessárias para usos específicos (CONTO, 2009), superando uma ou mais limitações dos amidos nativos, aumentando assim sua utilidade na indústria, uma vez que alguns amidos não possuem características específicas para determinados processos (SILVA et al., 2008).

De acordo com Conto (2009, p. 19):

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

O mesmo autor ainda relata que reações químicas como esterificação, fosforilação e oxidação são realizadas nos amidos nativos a fim de se obter novas propriedades ou características desejáveis inexistentes.

Segundo Batista, Silva e Liberato (2010), a modificação do amido tem sido muito importante no crescimento do mercado de produtos amiláceos, devido a sua capacidade de ligação, espessamento, formação de gel e textura.

As modificações podem ocorrer por processos físicos, químicos, genéticos ou enzimáticos, dependendo das necessidades específicas (BATISTA; SILVA; LIBERATO, 2010).

Ao serem modificadas, matérias primas como milho, batata e mandioca, adquirem mudanças nas características de cozimento, aumento da adesividade, redução na retrogradação, redução na tendência das pastas em formar géis, melhora na textura de géis ou pastas, aumento na transparência de pastas e géis, melhora na estabilidade de pastas ao congelamento e descongelamento, adição de grupamentos hidrofóbicos e desenvolvimento de poder emulsificante (CONTO, 2009).

Os amidos modificados são definidos pela forma física, fonte, massa molecular, tratamento prévio, proporção de amilopectina e amilose, e grau de polimerização (BATISTA; SILVA; LIBERATO, 2010).

Segundo Conto (2009), em 2001 foi consumido no Brasil 1,60 milhões de toneladas de amidos, sendo apenas 180 mil toneladas de amidos modificados. A maioria desses amidos modificados foi utilizado em indústrias de papel.

O mesmo autor ainda relata que em 2002, a indústria de alimentos utilizou 20 mil toneladas de amidos modificados, sendo os principais destinos para produção de molhos, pratos prontos, carnes processadas, alimentos refrigerados como substituto de matéria-graxa, produtos refrigerados armazenados em condições ácidas, produtos congelados e produtos esterilizados.

A RESOLUÇÃO No 38/76 é a Legislação Brasileira que regulamenta amidos modificados e que obedece também às normas definidas pelo Grupo Mercado Comum pela Resolução MERCOSUL/GMC/Res. No 106/94, que é reforçada pela Portaria No. 42 – D.O.U. 16/01/98 (CONTO, 2009).

Sobre essa Portaria, Conto (2009, p. 19) ainda diz que:

Nesta Portaria, define-se amido modificado por meio químico como sendo “qualquer amido tratado, no estado úmido ou seco, na presença de uma ou mais substâncias químicas autorizadas previamente pela Comissão de Normas e Padrões Alimentares, não devendo ultrapassar os limites máximos de 80 mg.kg⁻¹ de dióxido de enxofre, 2 % de cinzas, 0,5 % de proteínas e 0,15 % de gorduras, e ainda, apresentar aroma e sabor próprios”.

5.1 AMIDOS MODIFICADOS POR OXIDAÇÃO

A oxidação é um método utilizado para se obter pasta de amido com viscosidade reduzida e mudança nas suas propriedades, e gerar diferentes produtos dependendo dos agentes modificadores (SILVA et al., 2008).

A modificação por oxidação é produzida pela reação do amido com quantidade específica de reagente, com pH e temperatura controlados (Shirai et al., 2007). O amido quando modificado por oxidação, adquire propriedades funcionais de interesse industrial, como a capacidade de geração de pastas fluidas com alto teor de sólidos, elevada transparência e resistência à retrogradação (APLEVICZ; DEMIATE, 2007).

O uso de amidos oxidados na indústria alimentícia aumentou muito devido a sua alta estabilidade, baixa viscosidade, claridade, formação de filme e propriedade de retenção de água, e têm sido utilizados como coberturas de alimentos, agentes ligantes em produtos de confeitaria e como emulsificantes, em vários alimentos como sopas, sorvete, balas de goma, conservas, doces pastosos e também em empanados de peixe e carne bovina, por apresentarem cargas negativas que permitem maior aderência em produtos empanados. Dependendo do agente oxidante utilizado e das condições de reação, podem ser introduzidos grupos carboxila, aldeído ou cetona nas macromoléculas constituintes do amido (Shirai et al., 2007).

Para Aplevicz e Demiate (2007), agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio e de cálcio, persulfato de amônio, permanganato de potássio, ácido peracético, cloridrato de sódio e os perboratos e ácidos hipoclorosos podem ser empregados no processo, porém o peróxido de hidrogênio é mais comum, pois a ingestão de pequena quantidade do mesmo não produz efeitos tóxicos devido à rápida decomposição química promovida pela enzima catálise das células intestinais. Relatam ainda que o peróxido de hidrogênio é instável ao entrar em contato com alguns tipos de alimentos e também após o cozimento destes.

Recentemente, além das indústrias alimentícias, os amidos oxidados têm tido aplicação nas indústrias têxtil e papelreira, pois estes amidos apresentam propriedades de superfície interessantes (CONTO, 2009) que podem ser usadas como dispersantes, capazes de formar filmes uniformes, os quais selam os poros e proporcionam melhor impressão. Essas propriedades são resultados da reação de oxidação, na qual alguns grupos hidroxila das moléculas de amido são primeiramente oxidados a grupos carbonila e, posteriormente, a grupos carboxila. O número de

grupos carbonila e carboxila indicam o grau de oxidação do amido, sendo que esses grupos são originados nas hidroxilas dos carbonos nas posições dois, três e seis. A reação de oxidação do amido é acompanhada de quebra de ligações glicosídicas, com parcial despolimerização do amido (SILVA et al., 2008).

Para produtos alimentícios, os amidos oxidados são utilizados por apresentarem sabor neutro e baixa viscosidade em alimentos ácidos, como molhos para saladas e maioneses. Também atuam como agentes de cobertura e impermeabilizantes, como emulsificantes, podendo servir como substituto de goma arábica, e como agentes ligantes em sistemas líquidos que se aplicam na superfície de alimentos (CONTO, 2009).

Quando oxidados, os amidos adquirem propriedades funcionais de interesse industrial, tais como a capacidade de geração de pastas fluidas com alto teor de sólidos, elevada transparência e resistência à retrogradação. Tais alterações se explicam pela presença de grupos carboxilas nas moléculas do amido, que resulta na presença de cargas negativas, aumentando a repulsão entre as cadeias de amilose, dificultando sua aproximação e reduzindo a retrogradação (CONTO, 2009).

A oxidação ocasiona o rompimento dos anéis de glicose com a formação carboxilas e carbonilas, enquanto ocorre despolimerização das moléculas de amido (APLEVICZ, 2006). Na oxidação do amido ocorre a transformação das hidroxilas localizadas nos C-6, C-3, C-2, e C-4 da unidade de glicose a grupos carboxilas, cetonas ou aldeídos, dependendo do agente oxidante utilizado e das condições da reação. Também, os grupos aldeídos terminais redutores do amido (C-1) são oxidados em grupos carboxilas. Os grupamentos aldeídos do C-1, geralmente são mais rapidamente oxidados que as hidroxilas, porém, devido à sua menor quantidade na unidade glicopironosil quando comparada com os grupamentos hidroxilas dos carbonos C-6, C-3 e C-2, estes últimos apresentam maior importância para a oxidação do amido (CONTO, 2009, p. 22).

Conto (2009), ainda ressalta que o grau de oxidação do amido é influenciado pelas condições do meio em que é conduzida a reação e esta está diretamente relacionada com a brancura do amido, sendo esta a principal alteração no amido oxidado. A temperatura durante a reação é exotérmica, o que influencia seu curso, tornando necessário o uso de um meio de dissipação de calor para evitar a formação de compostos indesejáveis. Durante a reação ocorre uma redução no pH, sendo necessários o monitoramento e a compensação deste para evitar alterações nas condições de reação desejadas.

5.2 AMIDOS MODIFICADOS POR FOSFATAÇÃO

A fosfatação é um outro método muito usado para a modificação do amido. 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. Tais grupos estão ligados covalentemente às moléculas de amilopectina e podem ser isolados das raízes e tubérculos que apresentem uma grande quantidade de fosfato orgânico, garantindo um grau elevado de substituição de fosfato, como é o caso do amido de batata (BATISTA; SILVA; LIBERATO, 2010).

A modificação química do amido por fosfatação tem como característica aumentar o poder de inchamento e a solubilização dos grânulos, reduzir a temperatura de gelificação e aumentar a claridade da pasta e a viscosidade do gel (DANIEL et al., 2006).

Daniel et al., (2006), ainda dizem que as pastas de amido fosfatado garantem maior estabilidade durante a armazenagem, congelamento/ descongelamento, possibilitando seu uso em produtos congelados ou enlatados.

A presença de fósforo nas moléculas é um importante fator na variação das propriedades funcionais dos amidos, incluindo a gelatinização e retrogradação (BATISTA; SILVA; LIBERATO, 2010).

Quando adicionado nas cadeias de amido, o grupo fosfato causa repulsão entre as cadeias e aumenta sua hidratação, permitindo a obtenção de amidos com alto teor de amido resistente (BATISTA; SILVA; LIBERATO, 2010).

Para Silva (2008), os amidos fosfatados são muito importantes na indústria alimentícia, principalmente nos alimentos congelados ou refrigerados, pois os grupamentos iônicos diminuem a sua tendência de retrogradação. Além de reduzir gordura dos alimentos.

As principais reações utilizadas no preparo de amidos modificados para alimentos são com diamidos fosfatados (RECHSTEINER, 2009).

Os amidos fosfatados podem ser agrupados em duas classes: monoamido fosfato e diamido fosfato (amido com ligações cruzadas). Trimetafosfato de sódio e Tripolifosfato de sódio são utilizados para esterificar diferentes cadeias de amilose e/ou amilopectina e produzir dupla ligação nestes amidos para alimentos (RECHSTEINER, 2009, p. 35).

Batista, Silva e Liberato (2010), dizem que um dos tipos de modificação química mais utilizada com amidos naturais é a fosfatação com o tripolifosfato de sódio, pois tem baixo custo, é de fácil execução durante o processo e produz pastas com boa claridade.

O reagente trimetafosfato de sódio é um eficiente agente de produção de ligações cruzadas e amidos éster fosfato com ligações cruzadas têm propriedade que são de grande interesse para a indústria alimentícia, pois são mais resistentes à gelatinização e maior estabilidade térmica de pasta. (RECHSTEINER, 2009).

Quando comparado ao natural, o amido fosfatado é mais branco, tem maior pico de viscosidade e grande resistência a retrogradação. Na indústria alimentícia pode ser usado no preparo de balas de goma, colóides ou para formar filmes claros e flexíveis, e por sua característica de polaridade, pode ser utilizado também como agente emulsificante (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008).

De acordo com Daniel et al. (2006), muitos estudos revelam que as modificações químicas por fosfatação no amido são benéficas, destacando-se a redução do grau de sinérese, aumento da capacidade de ligação a água fria e da claridade das pastas armazenadas sob refrigeração.

8 CONCLUSÃO

Esse trabalho possibilitou conhecer as propriedades dos amidos, o processo de gelatinização e as modificações que esses podem sofrer para obter características desejáveis em determinados processos, uma vez que cada amido modificado possui uma característica específica. Foi possível perceber que havendo uma pequena mudança em sua estrutura, o amido ganha novas características, como capacidade de formar géis, pastas, rapidez no congelamento e/ou descongelamento, entre outras, podendo ser usados tanto na indústria alimentícia, quanto na indústria de papel, têxtil ou farmacêutica. No Brasil, seu maior uso é na indústria de papel, vindo seguido pela alimentícia.

REFERÊNCIAS

APLEVICZ, K. S.; DEMIATE, I. M. Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilização em produtos pacificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, nº. 3, jul./set. 2007. Disponível em < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0101-20612007000300009&script=sci_arttext&tlng=e > Acesso em: 06 set. 2010.

BATISTA, W. P; SILVA, C. E. M.; LIBERATO, M. C. Propriedades químicas e de pasta dos amidos de trigo e milho fosforilados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, nº 1, jan./mar. 2010. Disponível em < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612010000100013&tlng=en&nrm=iso&tlng=pt > Acesso em: 25 out. 2010.

CONTO, L. C. **Extração, Caracterização e Modificação Química por Oxidação de Amido de Pinhão (Araucária angustifolia)**. 2009. 132 f. Dissertação (Mestrado em tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CORRADINI, E. et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, nº 4, out./nov. 2005. Disponível em < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282005000400011&script=sci_abstract&tlng=pt > Acesso em: 18 out. 2010.

COUTINHO, A. P. C. **Produção e caracterização de malto-dextrinas a partir de amidos de mandioca e batata-doce**. 2007. 151 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Botucatu.

DANIEL, A. P. et al. Fracionamento a seco da farinha de aveia e modificação química da fração rica em amido. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, nº 4, out./dez. 2006. Disponível em < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0101-20612006000400034&script=sci_arttext&tlng=en > Acesso em: 18 nov. 2010.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P., Estrutura dos grânulos de amidos e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 39, nº 3, maio/jun. 2009. Disponível em < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-84782009000300052&script=sci_arttext&tlng=es > Acesso em: 18 out. 2010.

GONÇALVES, M. F. V. **Tratamento térmico dos amidos de batata-doce (*Ipomoea batatas* L.) e de mandioca (*Arracacia xanthorrhiza*.) sob baixa umidade em microondas.** 2007. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Piracicaba.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, nº 1, jan./mar.2008. Disponível em < <http://www.scielo.br/pdf/cta/v28n1/32.pdf> > Acesso em: 20 nov. 2010.

LEONEL, M.; JACKEY, S.; CEREDA, M. P. Processamento industrial de fécula de mandioca e batata doce - um estudo de caso. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v 18, nº 3, ago./out. 1998. Disponível em < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0101-20611998000300016&script=sci_arttext&tlng=es > Acesso em: 01 out 2010.

LOBO, A. R.; SILVA, M. G. de L. Amidos resistentes e suas propriedades físico-químicas. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 16, nº2, abril/jun. 2003. Disponível em < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1415-52732003000200009&script=sci_arttext&tlng=es > Acesso em: 03 set. 2010.

POLESI, L. F. **Amido resistente obtido a partir de amido de leguminosas e de seus hidrolisados.** 2010. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Piracicaba.

RECHSTEINER, M. S. **Desenvolvimento de amidos fosfatados de batata-doce e mandioca e aplicação como substitutos de gordura em sorvetes.** 2009. 167 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Botucatu.

SILVA, G. O. et al. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, nº 1, 2006. Disponível em < <http://www.scielo.br/pdf/cta/v26n1/28869.pdf> > Acesso em: 01 out. 2010.

SILVA, R. M. et al. Características físico-químicas de amidos modificados com permanganato de potássio/ácido láctico e hipoclorito de sódio/ácido láctico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, nº 1, jan./mar. 2008. Disponível em < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0101-20612008000100011&script=sci_arttext&tlng=e > Acesso em: 03 set. 2010.

SILVA, T. P. L. **Efeitos de tratamentos hidrotérmicos nas propriedades viscográficas e amidos resistentes em féculas de mandioca.** 2008. 94 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Botucatu.

SHIRAI, M. A. et al. Características físico-químicas e utilização em alimentos de amidos modificados por tratamento oxidativo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, nº 2, abril/jun. 2007. Disponível em < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0101-20612007000200005&script=sci_arttext&tlng=en. > Acesso em: 01 out. 2010.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. **Artigo técnico científico**, São Carlos, v. 10, nº 1, jan/mar. 2000. Disponível em http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282000000100006&script=sci_arttext&tlng=in Acesso em: 01 out. 2010.

WEBBER, 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, out./nov. 2009. Disponível em < <http://www.scielo.br/pdf/cta/v29n4/08.pdf> > Acesso em: 18 out. 2010.