Fundação CARGILL

PROPRIEDADES GERAIS DO AMIDO

SÉRIE: CULTURAS DE TUBEROSAS AMILÁCEAS LATINOAMERICANAS - Volume

MARNEY CEREDA e outros

Açafrão Curcuma longa Azafran Inhame Pata de Elef
amorphophallus campanulatus Araruta Maranta arundina
aranta Sagu Dictame Arrow-root Batata Doc
ponoea batatas Batata Camote Patate douce Sweet potat
Biri Cana edulis Achira Balisier Tous les mois Pur
grow-root Queensland arrow-root Cará Colocasia esculenta tu
Gengibre Zingiber officinale Jenjibre Gingembre Gi
hame Dioscorea cayenensis Name Dioscorea rotund
hame de espinho Dioscorea alata Igname Diosc
albifera Yam Dioscorea esculenta Inhame açú
ioscorea trifida Jacatupe Pachyrrhizus tuberosus Pachyrrhizus ero
cama Nupe Doliquc bulbeux Patate cochon Yam bean Pot
an Mandioca Yuca Manihot esculenta Ma
issava Mandioquinha Salsa Batata Baroa Arro
anthorrhiza Arracacha Arracacia Pomme de terre Celeri Batat
Purga Ipomoea operculata Taioba Xanthosoma Sagittifol
afafa Ocumo Chou caraibe Tania coco Cocoyam Ulluco Ullucus tube
luco Oca Oxalis tuberosus Oca amarela Batata Ingles

CULTURAS DE TUBEROSAS AMILÁCEAS LATINO AMERICANAS

Volume 1

Propriedades Gerais do Amido

CULTURAS DE TUBEROSAS AMILÁCEAS LATINO AMERICANAS

Volume 1

Propriedades Gerais do Amido

Primeira tiragem de 1000 exemplares
nº 225, janeiro de 2002

Editora: FUNDAÇÃO CARGILL
Gráfica: BOOK RJ GRÁFICA E EDITORA LTDA.
Editoração: WTS Publish
Capa: Carolina Cereda

FUNDAÇÃO CARGILL
Rua Olavo Bilac, 157 - Sto. Amaro
04671-900 - São Paulo, SP
Tel: (11) 5694-3257
Fax: (11) 5694-3258

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO. DIRETORIA DE SERVIÇO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO. FCA/UNESP/LAGEADO - BOTUCATU (SP)

P965

Propriedades gerais do amido / [Coordenadora Marne Pascoli Cereda] ; autores Célia Maria Landi Franco ... [et al.].
— Campinas : Fundação Cargill, 2001
v. 1, 224 p. : il. ; 21 cm. — (Série Culturas de tuberosas amiláceas Latino Americanas ; v. 1)

Diversos autores
Inclui referências bibliográficas e notas de rodapé

1. Amido 2. Amido - Características 3. Tuberosas Sul Americanas – Composição química 4. Tuberosas Sul Americanas – Amido – Composição química I. Cereda, Marney Pascoli, 1945- II. Franco, Célia Maria Landi, 1958- III. Fundação Cargill

CDD(21) 664.23

Apresentação da Série

Série
CULTURAS DE TUBEROSAS AMILÁCEAS LATINO AMERICANAS

Volume 1: **Propriedades gerais do amido**
Volume 2: **Cultura de tuberosas amiláceas Latino Americanas**
Volume 3: **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**
Volume 4: **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**

A cultura das tuberosas, entre as quais se destaca a mandioca, é feita em nível mundial nos países que se situam entre 30º de latitude Norte e Sul, em relação à linha do Equador. Essa faixa engloba toda a América Latina, Caribe, África e Ásia. Destes países o Brasil tem posição destacada, não só pela expressiva produção agrícola, mas principalmente pela extensa área territorial coberta pelas culturas. Pela ampla área abrangida pelos cultivos, seu uso se desdobra em formas muito diversas de tecnologia, processos e, por conseguinte, de produtos, adaptada à realidade regional e ao consumidor final. A importância destas culturas é socialmente inquestionável, mas na área de valorização econômica muitas vezes são marginalizadas, condenadas por suas virtudes de serem rústicas, pouco dependentes de insumos e resistentes a fatores climáticos adversos. Os antigos historiadores europeus que percorreram o Brasil colonial já chamavam a atenção para esses cultivos valorizados, segundo eles, porque sua conservação poderia ser feita no próprio solo, reduzindo as perdas pós-colheita por ataque de insetos, pássaros e roedores. Com a interferência da agricultura temperada, especializada em cultivos de cereais, essa vantagem foi sendo reduzida, vencida pelo domínio de tecnologias de armazenamento de grãos. Entretanto, as tuberosas permaneceram em cultivo e muitas delas logra

ram alcançar destaque como cultivos comerciais, como a mandioca e a batata doce. A pesquisa brasileira é muito vasta na área agrícola, mais restrita no setor de pós-colheita, incluindo processamento industrial e praticamente inexistente na área de mercado. Apesar destas limitações, o Brasil lidera a América Latina no que diz respeito a diversas dessas culturas, sendo que algumas originárias do altiplano andino, tiveram no Brasil uma adaptação adequada para transformá-las em cultivos comerciais. Citam-se especificamente as culturas de mandioquinha-salsa (Arracacia xanthorrhiza) e yacon (Polymnia sonchifolia). A divulgação desta rica experiência científica e técnica não condiz com a importância econômica e social destes cultivos. As poucas publicações existentes estão esgotadas, são desatualizadas, ou abordam apenas o aspecto agronômico, com enfoques regionais. Da experiência do CERAT-Centro de Raízes e Amidos Tropicais da UNESP, na coordenação das atividades de pesquisadores, técnicos e empresários do setor de amiláceos tropicais, surgiu a necessidade de canalizar esse acervo na forma de quatro livros. Contando com a colaboração de especialistas brasileiros e da América Latina, espera-se que a reunião e organização dos temas em quatro volumes permita perpetuar a memória das culturas amiláceas e incentivar, pela facilidade de consulta, sua implementação pelos agricultores da América Latina, nosso público alvo. Com o apoio da Fundação Cargill, apresentamos os quatro volumes da Série, que contém informações técnicas, revisões e resultados de pesquisa dos autores, expressos em linguagem adequada para divulgar as informações no Brasil, América Latina, Caribe e países lusófonos da África e Ásia.

Coordenadora :
Marney Pascoli Cereda
cereda@terra.com.br

APRESENTAÇÃO DO VOLUME 1

SÉRIE
CULTURAS DE TUBEROSAS AMILÁCEAS LATINO AMERICANAS

VOLUME 1:
PROPRIEDADES GERAIS DO AMIDO

A literatura sobre amidos é vasta, pois este biopolímero renovável é o mais abundante no mundo, logo após a celulose.A maior parte da literatura atual encontra-se em revistas técnicas e em sua maioria a pesquisa versa sobre amidos de plantas de regiões temperadas, principalmente do hemisfério norte. Essa literatura é pouco disponível aos usuários, sejam eles técnicos, empresários ou agricultores.Dos livros textos sobre amido, todos são em idioma estrangeiro, poucos são atualizados. As características dos amidos são importantes na definição de seu uso e aplicações. Para sanar essa lacuna, uma equipe de pesquisadores se reuniu para elaborar um volume em português, que reúna as informações dispersas na literatura, mas principalmente as de amidos de tuberosas tropicais. Apesar de serem base de alimentação e energia para milhões de pessoas situadas nas áreas tropicais do planeta e matéria prima para extração de amido em países asiáticos e alguns da América do Sul, nada havia sido feito neste sentido. O volume ***Propriedades gerais do amido*** *apresenta sua importância, produção e consumo de amidos no mundo. São apresentadas informações sobre a composição química das tuberosas Sul Americanas e de seus amidos. Descreve-se a estrutura do amido segundo as hipóteses mais atuais, tamanho, forma e ocorrência. As propriedades químicas abordam teor e estrutura*

da amilose, amilopectina e substâncias acompanhantes. Nas propriedades físicas aborda-se a aparência, cristalinidade, condutibilidade térmica e elétrica e atividade óptica. Dentre as propriedades funcionais, enfocam-se os tratamentos hidro-térmicos que incluem solubilidade, geleificação, retrogradação, dextrinização, a hidrólise química e enzimática. De forma muito geral, pois serão objeto de outro volume, apresentam-se as utilizações do amido sejam elas domésticas ou comerciais, como aplicativos nas indústrias têxteis, papel e papelão e alimentar. As vantagens competitivas em relação aos amidos comerciais são ressaltadas como amido de características neutras, transparência do gel. Espera-se que os leitores compreendam a complexidade dos amidos, condição para que seja possível aplicar e controlar suas propriedades para orientar a elaboração de produtos específicos.

Coordenação
Marney Pascoli Cereda

Autores
Célia Maria Landi Franco[1]
Érica Regina Daiuto[2]
Ivo Mottin Demiate[3]
Luiz Joaquim Castelo Branco Carvalho[4]
Magali Leonel[5]
Marney Pascoli Cereda[6]
Olivier F. Vilpoux [7]
Silene Bruder Silveira Sarmento[8]

[1] Professora IBILCE/UNESP - São José do Rio Preto - celia@eta.ibilce.unesp.br
[2] Aluna de pós-graduação - CERAT/UNESP - Botucatu - secccrat@fca.unesp.br
[3] Professor UEPG - Ponta Grossa - demiate@interponta.com.br
[4] Pesquisador CENARGEN/EMBRAPA - Brasília - carvalho@cenargen.embrapa.br
[5] Pesquisadora - CERAT/UNESP - Botucatu - pesq1cerat@fca.unesp.br
[6] Pesquisadora - CERAT/UNESP - Botucatu - cereda@terra.com.br
[7] Presidente da ONG – Raízes e Diretor Industrial da Empresa de Embalagens Biodegradáveis – EMB - vilpoux@terra.com.br
[8] Professora ESALQ/USP - Piracicaba - sbssarmento@carpa.ciagri.usp.br

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO 13

CAPÍTULO 2 - PRODUÇÃO E USO DE AMIDO 21

CAPÍTULO 3 - BIOSSÍNTESE DE AMIDO 57

CAPÍTULO 4 - LEGISLAÇÃO SOBRE AMIDO 74

CAPÍTULO 5 - CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS AMILÁCEAS 88

CAPÍTULO 6 - ESTRUTURA DOS GRÂNULOS DE AMIDO 101

CAPÍTULO 7 - CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO AMILÁCEA 134

CAPÍTULO 8 - PROPRIEDADES DO AMIDO 141

Capítulo 1

1.1. INTRODUÇÃO

O amido é a principal substância de reserva nas plantas superiores e fornece de 70 a 80% das calorias consumidas pelo homem. A matéria-prima é disponível em quantidade suficiente e os processos industriais permitem que o amido seja extraído com elevada pureza. Trata-se de uma matéria-prima renovável, biodegradável e não tóxica (van der Burgt et al., 2000). A produção total mundial está estimada entre 25 e 45 milhões de toneladas por ano (Lillford, 1997). Depois dos açúcares mais simples (sacarose, glicose, frutose, maltose), é o principal carboidrato que os vegetais superiores sintetizam a partir da fotossíntese. Entre as matérias-primas para sua extração destacam-se as raízes e tubérculos, como a mandioca e a batata, e os cereais como o milho, o trigo e o arroz.

Em geral é preconizado que os grânulos de amido ocorrem apenas em plantas e que o carboidrato de reserva correspondente nos animais é o glicogênio. Segundo Carvalho et al. (2000) o sistema de raiz de reserva de mandioca pode, além de amido, armazenar glicogênio.

O armazenamento do amido sob forma de grânulos é um processo conveniente para a planta, uma vez que é uma fonte insolúvel de energia, a qual pode ser gradualmente tornada aproveitável através da ação de enzimas, sem aumentar a pressão osmótica. Os depósitos de amido podem ser transitórios ou permanentes. O transitório ocorre nas folhas onde ele é acumulado durante o dia, e é parcialmente desdobrado e transportado em forma de açúcares mais simples a outras partes da planta, durante a noite. Os depósitos permanentes ocorrem nos órgãos de reserva como é o caso de grãos de cereais, como milho, trigo, arroz, centeio, cevada e de tubérculos ou raízes de batata, batata-doce, mandioca, etc. Podem também ocorrer no caule e nas células imaturas próximas da zona de crescimento.

Tem sido tradicionalmente usado na indústria de alimentos como ingrediente ao mesmo tempo com valor calórico e melhorador das propriedades funcionais em sistemas alimentícios. Dependendo do tipo, o amido pode, entre outras funções, servir para facilitar o processamento, fornecer textura, servir como espessante, fornecer sólidos em suspensão, proteger os alimentos durante o processamento (Smith, 1982). Deste modo, este polissacarídeo desempenha um

importante papel no controle das características de um grande número de alimentos processados.

As técnicas de processamento de matérias-primas amiláceas estão entre as mais antigas. Descrições das mesmas constam da história da civilização. Foram encontradas tiras de papiros egípcios, coladas entre si com uma pasta adesiva obtida de amido gomificado, datando de 4.000 - 3.500 anos a.C. Esse papel primitivo, contendo inscrições, era tratado de maneira a reter a tinta, mostrando notável avanço tecnológico. Documentos romanos datados de 23 a 74 d.C. descreviam outras fontes datadas de 130 a.C., onde papiros haviam sido modificados com o uso de pastas de amido de forma que já pareciam papel primitivo. Uma das primeiras descrições da extração de amido foi dada por Cato em um tratado Romano de Agricultura, escrito em 170 d.C. Por essa descrição, os grãos de cereal eram macerados com água por dez dias, a água removida e o grão moído e agitado em água potável. A mistura era deixada assentar e o material precipitado, prensado em um pano de linho. O creme semi-líquido era coletado em uma vasilha limpa e lavado com água potável. O material obtido era colocado ao sol para secar. Essa descrição é importante porque os processos modernos seguem exatamente essa ordem, mostrando que os equipamentos podem mudar, mas os princípios dificilmente são alterados.

Em 1719, Leenwenhoek, o inventor do microscópio, fez por intermédio deste aparelho, intensas observações de grânulos de amido. Esses estudos foram facilitados pelas dimensões apresentadas pelos grânulos de amido, que estão entre as maiores partículas sub-microscópicas encontradas na natureza. A partir daí muitas outras observações foram feitas e possibilitaram o avanço dos conhecimentos sobre a estrutura do amido.

No século XIX, o amido era um artigo comum no comércio Europeu. Suas propriedades começavam a se tornar conhecidas. Uma das maiores descobertas dessa época foi devida a Kirchoff, que em 1811 comprovou ser possível produzir açúcar do amido por hidrólise ácida. Além de elucidar a natureza química do amido, essa propriedade é utilizada até a atualidade, servindo de base à produção de açúcares como glicose e maltose, a partir do amido. Em 1821 ocorreu um incêndio em uma fábrica têxtil em Dublin, que utilizava amido para engomagem dos fios. Quando o fogo foi extinto observou-se que parte do amido armazenado havia se transformado em cinzas pelo calor e com isso dissolvia-se facilmente na água para produzir uma pasta espessa e adesiva. A torrefação do amido foi repetida. Desta maneira foi descoberta a dextrinização do amido pelo calor.

Considerando-se as cinco principais culturas amiláceas em nível mundial,

entre os não cereais, sem dúvida a batata foi uma das mais valorizadas por ser possível seu cultivo na Europa. Alexander (1995) comenta que muito se tem escrito sobre o amido. Muitos autores têm escrito livros, capítulos e artigos técnicos sobre amido desde que Ralph Kerr publicou seu livro em 1943. Entretanto, segundo o autor, como o *status* do amido de batata mudou nestes anos, é importante discutir o porquê destas mudanças, e, ao mesmo tempo, as importantes propriedades funcionais deste amido.

A batata tem cerca de 2 mil anos de cultivo e sua origem pode ser rastreada no Peru, onde servia de alimento de subsistência. Quando os espanhóis chegaram já a encontraram distribuída nas Américas do Sul e Central e no México. Na Europa a batata foi introduzida em 1573, em Sevilha e ainda é um importante cultivo para extração de amido, principalmente na Holanda. Empresas processadoras de batata contam com muitos subsídios governamentais e estão ficando cada vez menos competitivas no cenário mundial.

Segundo Alexander (1995) a batata voltou da Europa para a América do Norte (EUA) em 1719, e já havia indústrias extratoras em New England, em 1811. No século XIX era a principal cultura para extração de amido nos EUA. A situação só começou a mudar no final do século XIX, quando melhorias na tecnologia de amido de milho tornaram esse amido mais competitivo. Embora depois da Segunda Guerra o consumo alimentar da batata tenha crescido enormemente, a produção de amido de batata na Europa cresceu até um pico de cerca de 91 mil toneladas na década de 60 e permaneceu desde então constante. Apesar de ser uma quantidade razoável de amido, é muito pouco se comparado aos 2,51 milhões de toneladas de amido de milho em 1993. Embora tenha permanecido praticamente constante, as fontes de amido de batata mudaram bastante. Por muito tempo a matéria-prima para extração deste amido foi o descarte do uso culinário, por serem os tubérculos pequenos. Ao mesmo tempo, maiores exigências sobre a qualidade e padronização levaram a uma redução do número de empresas extratoras. Por outro lado, ainda devido a essa maior padronização, muito amido de batata é disponibilizado nas indústrias de produtos alimentícios, tais como de palitos e fritas (*french fries* e *chips*), onde é co-produto em cerca de 40 indústrias. As empresas européias exportavam amido de batata, nativo e modificado, mesmo para os EUA. Pouco mais de 40% do amido de batata usado nos EUA era importado da Europa. Na época, das 91 mil toneladas de amido de batata consumidas nos EUA, cerca de 37 mil toneladas vinham da Europa, 40 mil toneladas eram recicladas de indústrias de alimentos e 14 mil toneladas provinham de processamento de rejeitos.

Os alimentos amiláceos têm estado sempre presentes na dieta do homem. Na média mundial, 43% das calorias empregadas na alimentação humana são fornecidas por cereais. A situação do consumo de carboidratos pelos brasileiros era em média de 170 Kg/habitante/ano, baseada em cereais e leguminosas (trigo, milho, arroz, feijão) mas principalmente, cerca de 80%, com raízes de mandioca e sua farinha, com uso quase que exclusivamente alimentar (Tosello, 1970).

Nos países subdesenvolvidos ou em desenvolvimento, o consumo de amido se restringe basicamente ao uso alimentar direto, na forma de alimentos cozidos ou processados em forma de farinhas ou outros produtos de elaboração simples ou muitas vezes artesanal. Esse uso é importante porque fornece à população carente a quantidade de calorias diárias necessária à manutenção da energia corporal, sem o que até a assimilação de proteínas ficaria prejudicada.

A Tabela 1.1. apresenta o consumo domiciliar *per capita* anual de raiz de mandioca, farinha e fécula. Esses consumos tratam apenas do uso alimentar direto em preparo de alimentos, não incluindo o uso em indústrias de alimentos. Observa-se que o uso de raízes e farinha é predominante nas regiões Norte e Nordeste, mas que o consumo de raízes é também elevado no Rio Grande do Sul, em razão de seus hábitos alimentares. O uso da fécula também é baixo mas significativo em Belém e Fortaleza, onde é comercializada na forma de *goma* extraída de forma artesanal e vendida úmida ou seca ao sol.

TABELA 1.1.
O consumo domiciliar de mandioca nas regiões metropolitanas do Brasil Kg/hab/ano.

Regiões	Raiz	Fécula	Farinha
Belém	0, 37	2,10	37,80
Fortaleza	0,06	2,20	9,80
Recife	1,13	0,16	14,70
Salvador	0,30	0,24	17,90
Belo Horizonte	0,87	0,91	2,00
Rio de Janeiro	0,80	0,15	2,90
São Paulo	0,84	0,21	1,30
Curitiba	0,63	0,34	0,79
Porto Alegre	3,68	0,25	0,81
Brasília	1,48	0,89	1 45
Goiânia	2,26	1,54	2,04

Fonte: Pesquisa de Orçamentos Familiares 1987/88, Rio de Janeiro, IBGE. P.32-41.

A Tabela 1.2. apresenta a diferença do consumo de raízes de mandioca e seus produtos (Kg/hab./ano) considerando-se a zona rural e urbana. Na zona rural sempre é maior a demanda, seja pelas dificuldades de abastecimento de produtos processados, seja pela manutenção das tradições.

TABELA 1.2.
O consumo de mandioca e seus produtos em Kg/hab./ano.

Regiões	Raiz	Fécula	Farinha
Rio de Janeiro	2,6	0,1	5,6
• Metropolitana	2,2	0,1	3,8
• Rural	3,0	0,2	18,5
São Paulo	2,4	0,1	1,1
• Metropolitana	1,3	0,1	1,0
• Rural	4,3	0,1	1,7
Paraná, Sta Catarina e Rio G.Sul	15,8	0,5	3,5
• Metropolitana Porto Alegre	7,6	0,2	0,5
• Rural	23,2	0,7	4,4
Minas Gerais e Espírito santo	4,0	0,6	8,8
• Metropolitana B. Horizonte	1,7	0,2	1,4
• Rural	5,3	1,0	13,4
Nordeste	4,3	3,1	43,7
• Metropolitana Recife	3,2	0,6	20,4
• Rural	5,2	4,0	55,0
Distrito Federal	2,6	0,5	2,2
Belém, área metropolitana	0,4	0,3	45,5
Outras (*)	5,0	0,7	23,6

(*)Rondônia, Acre, Amazonas, Roraima, Pará, Amapá, Goiás e Mato Grosso

Fonte: Estudo Nacional da Despesa Familiar ENDEF, 1975/75, Rio de Janeiro IBGE p. 61-72

As indústrias são as maiores consumidoras de amido nos países desenvolvidos, sendo que as de alimentos processados empregam o amido para diversos fins tais como espessante em sopas, caldos e molhos de carne, superfície anti absorção em frituras, ligante em embutidos de carne, formador de gel em balas e pudins, estabilizante em molhos de saladas, etc. Já as indústrias têxteis garantem fios mais resistentes com goma de amido e as indústrias de papel utilizam o amido como adesivo das fibras de celulose.

O desenvolvimento das agroindústrias depende cada vez mais do conheci-

mento das características e propriedades do amido o qual possibilita formas corretas de utilização, aprimoramento tecnológico e busca de novos mercados. O reconhecimento da importância deste conhecimento deve-se em grande parte ao desenvolvimento de pesquisas na área de tecnologia de alimentos, para a qual têm contribuído áreas como a microbiologia, a bioquímica, a física aplicada, entre outras.

Por outro lado a produção e uso de muitos tipos de amidos modificados é prática antiga em países desenvolvidos. No Brasil os amidos são modificados a partir de milho e mandioca por empresas nacionais (cerca de 70) e multinacionais, mas ainda são limitados quanto aos tipos em relação a outros países.No momento em que muitos países, principalmente na Europa, buscam amidos naturais, no Brasil a maioria das empresas nacionais tenta iniciar a produção dos modificados.

A medida em que um país se desenvolve e aumenta sua renda *per capita*, diminui o consumo alimentar direto e aumenta o uso industrial deste produto, principalmente o relacionado com a produção de alimentos, têxteis e papel e papelão. Esse fato pode dar a impressão de que matérias-primas tais como a mandioca, eminentemente calórica, teriam sua importância restrita à fase de sub-desenvolvimento de um país, pois a medida que aumentasse a renda *per capita* da população, seria substituida pelo consumo de cereais. Esse raciocínio é correto somente em parte, uma vez que para produzir alimentos processados, produtos têxteis, papel e papelão há necessidade de amido que é um dos produtos de maior valor agregado. O erro nesse raciocínio está em que, embora o Brasil seja um dos maiores produtores de mandioca, com grande potencial de utilização, o uso do amido como matéria-prima industrial é restrito.

O amido extraído na Europa é utilizado na fabricação de xaropes de glicose e frutose e muito pouco na confecção de papel e papelão. O consumo para fabricação de modificados é feito preferencialmente de amido de mandioca, seguido pelo de batata. Nos EUA o perfil é semelhante ao da Europa, com porcentuais menores. Há produção também de álcool a partir de amido de milho e trigo e na indústria papeleira, com uso apenas de amido de milho. Para produção de amidos modificados são bastante utilizados os amidos de mandioca e batata. Na Tailândia, país que lidera a produção de fécula e raspas de mandioca, o consumo alimentar de amido é mínimo. O Brasil mostra um perfil intermediário, combinando a segunda maior produção de raízes de mandioca do mundo com elevado consumo na forma direta como alimento (cozida, frita, etc) enquanto muito pouco desta produção agrícola é processada na forma de farinha, fécula (ou

polvilho doce) e polvilho azedo. A transformação em xaropes de glicose, maltose e dextrinas a partir de mandioca ainda é insipiente, sendo a maior parte destes derivados de maior valor agregado produzido a partir de amido de milho.

Conclui-se que os países produtores de mandioca perdem divisas na exportação quando exportam produtos de baixo valor agregado ou não exportam. A Tailândia, há cerca de 10 anos alterou esse perfil, reduziu sua cota de raspas para a Europa e aumentou a exportação de amido natural e derivados, principalmente para o Japão. O Brasil ainda exporta fécula natural apenas esporadicamente, e até importa o mesmo produto, quando sua produção interna não é suficiente.

A maior parte do processamento de mandioca no Brasil ainda se faz através de tecnologias tradicionais, pouco alteradas ao longo de mais de 40 anos. Apesar de desatualizadas, essas tecnologias apresentam a grande vantagem de estarem bem adaptadas às condições sociais e econômicas de grande parte do país. Originária do Brasil, a mandioca, disseminou-se pela porção do globo compreendida entre 30° de latitude norte e sul em relação ao Equador. Embora dispute com os cereais sua posição de matéria-prima para processos industriais, é, sem sombra de dúvida, um dos principais alimentos amiláceos em nível mundial.

Em nível mundial, a tecnologia de cereais tem sido exaustivamente estudada e as etapas de processamento já se encontram solucionadas. Por outro lado a tecnologia de processamento de raízes e tubérculos não acompanhou o mesmo ritmo de desenvolvimento. Uma das razões desse baixo desenvolvimento tecnológico é de natureza agronômica. As culturas de raízes desenvolvem-se melhor em clima tropical e sub tropical, faixa na qual situam-se a maioria dos países considerados subdesenvolvidos, como os do Caribe, América do Sul, África e Ásia.

A prática e o uso industrial de produtos amiláceos e mais recentemente, do próprio amido, vêm se desenvolvendo desde um período muito primitivo. Há milênios o homem aprendeu como utilizar as plantas amiláceas para obter alimentos e bebidas tão importantes quanto o pão e a cerveja. Atualmente, além da utilização no setor alimentício, é bastante significativo o emprego do amido na indústria, chegando mesmo, em alguns casos, a ultrapassar seu uso como alimento. Contudo, as estatísticas são falhas pois muitas das indústrias são de produtos com fins alimentícios, dificultando a discriminação dos diferentes usos do amido.

Além dos usos já citados, o amido tem sido utilizado como matéria-prima na indústria têxtil, na elaboração de compostos farmacêuticos, na produção de resinas naturais e na elaboração de materiais termoplásticos biodegradáveis. Pode

ser também empregado na produção de álcoois finos para preparo de bebidas e produção de álcool carburante.

Pesquisas atuais não só têm referendado e aprofundado esses conhecimentos, como permitiram a descoberta de novas propriedades tais como: condutibilidade térmica e elétrica, cristalinidade, polaridade, que têm possibilitado a melhor utilização do amido.

Capítulo 2

PRODUÇÃO E USO DE AMIDO

2.1. INTRODUÇÃO

O amido representa uma grande fonte de carboidratos na alimentação humana. É utilizado em todos os países e seu consumo aumenta com o grau de desenvolvimento. No Brasil, com uma produção anual de um milhão de toneladas, é possível estimar o faturamento do setor em torno de 500 milhões de dólares. Na Europa, com uma produção próxima a oito milhões de toneladas, o setor fatura cerca de 7 bilhões de dólares. Esses valores permitem estimar o faturamento do setor nos Estados Unidos em mais de 15 bilhões de dólares americanos. Neste mesmo país, o amido tem grande participação no mercado de substitutos de matéria graxa, que era estimado em 100 milhões de dólares em 1991 e cresceu à 305 milhões em 1996 (Alexander, 1995a).

A Tailândia é menor que o Brasil, mas produziu em torno de 1,7 milhões de toneladas de fécula de mandioca no ano de 1998, com um faturamento superior a 1 bilhão de dólares. Dessa produção, 44% foram destinados à exportação (Sriroth et al., 2000). Essa situação mostra o potencial de mercado existente no Brasil, que além do consumo nacional dispõe de numerosas possibilidades de exportação no continente sul-americano. A literatura enfatiza o elevado uso de amido no setor alimentício, principalmente como base para alimentos preparados. Essa indústria está na sua fase inicial de desenvolvimento no Brasil, fazendo supor um crescimento elevado do mercado nos próximos anos.

2.2. NECESSIDADE DE NOVOS TIPOS DE AMIDOS

Para BeMiller (1997), a situação do setor de amido em nível mundial pode se resumir nos seguintes pontos: (1) dificilmente novos reagentes químicos ou derivados serão aprovados, principalmente para uso alimentar; (2) nos amidos existentes, os níveis permitidos de tratamento vão permanecer estacionários. As razões para essas restrições são a proteção ao consumidor, segurança de traba-

lho, proteção do meio ambiente e economia nos custos de produção. A conseqüência se traduz na baixa quantidade de derivados de amido surgidos nos últimos 40 anos, com exceção de amidos enxertados com polímeros para usos não alimentares (*grafting*). Enquanto os produtores têm dificuldades em resolver os problemas de funcionalidade do amido através de modificações químicas, cultivar novas espécies amiláceas com as funcionalidades desejadas permitirá economizar em produtos químicos e custos de produção, e possibilitará a redução do risco de contaminação do meio ambiente. A redução do uso de produtos químicos permitiria também a colocação no mercado de um produto mais natural (Hoch, 1997).

As indústrias de alimentos e os produtores agrícolas estão interessados na identificação e no desenvolvimento de espécies que produzam amidos nativos com características físico-químicas especiais. Esses amidos poderiam substituir amidos modificados quimicamente ou abrir novos mercados para amidos (Kim et al., 1995). Nos últimos anos muitos amidos foram introduzidos para uso alimentar. Esses amidos ou já são comercializados mas não eram utilizados no setor alimentar, ou provém de plantas híbridas, desenvolvidas por suas características únicas. Na primeira categoria encontram-se os amidos de arroz, trigo e amaranto, e na segunda estão os amidos *waxy* ou cerosos e os de alto teor de amilose (Alexander, 1996). O autor descreve alguns dos amidos produzidos a partir de genótipos especiais:

- Milho *waxy* (*dull waxy corn*), semelhante ao milho *waxy cross-linked* tradicional, com maior estabilidade ao calor e maior viscosidade;
- Amido de milho branco *waxy*, semelhante ao tradicional, mas com transparência excepcional da pasta e sabor adocicado;
- Amido de milho com 45 a 55% de amilose. A baixa viscosidade inicial da pasta permite adequada penetração do calor e produz gel macio depois do resfriamento;
- Amido de milho com 30 a 35% de amilose, utilizado especialmente para melhorar a textura da massa de pães e pizzas.

As razões para o desenvolvimento desses amidos estão em suas propriedades particulares, ausentes nos amidos tradicionais. Por outro lado, muitos setores alimentares estão procurando amidos mais naturais, que não foram alterados quimicamente. Esses amidos devem apresentar propriedades semelhantes às dos amidos quimicamente modificados, tais como uma maior claridade da pasta,

estabilidade a ciclos de congelamento - descongelamento (Alexander, 1996). O uso de amidos modificados quimicamente foi generalizado nos anos oitenta para atender as exigências extremas dos processos industriais de produção. Na Europa o uso destes amidos é limitado a 5% do peso seco do alimento elaborado. Estes amidos são considerados como aditivos alimentares e devem ser declarados nos rótulos, ao contrário dos amidos nativos, para os quais não há limites de uso e que permitem identificar os alimentos como naturais. Um exemplo a ser citado é o da Nestlé, que considerou que a fécula de mandioquinha salsa, na sua forma nativa, substitui os amidos modificados no preparo de alimentos para bebês (Bermudez, 1997). A *National Starch* lançou a linha *Novation*, composta de mistura física de amidos naturais, com características de amidos modificados. Para Messenger (1997), os amidos dessa linha diferem dos amidos modificados tradicionais por sua maciez e reologia "curta" e não pastosa. Segundo o autor, o uso dos amidos da linha *Novation* permite realçar o sabor e aroma, obter qualidade superior na textura do produto, melhor tolerância no processamento, maior resistência ao corte e a pH baixo, e maior estabilidade ao armazenamento. Tudo isso se obtém com custo comparável aos de amidos modificados tradicionais. Em alguns casos, o maior realce de sabor e aroma permite economia no uso de acentuadores destas características.

Os setores de amido e alimentar estão procurando amidos nativos com propriedades específicas, principalmente para resistir a tratamentos industriais estressantes que deterioram a estrutura do gel de amido: temperaturas altas (hidrólise do gel de amido e diminuição da viscosidade), baixas temperaturas (que ocasionam sinérese nos produtos), condições de acidez alta (desnaturalização da estrutura do gel de amido) e fortes tensões mecânicas (corte, homogeneização, etc.) (Bermudez, 1997). A introdução de novos amidos com propriedades específicas está apenas começando. Todos os amidos nativos introduzidos nos últimos 15 anos foram desenvolvidos a partir de melhoramento tradicional. Hoje, a tecnologia permite introduzir no mercado frutas com maior matéria seca e que se conservam por mais tempo. A capacidade de identificar, isolar e transferir os genes que permitem a aquisição de propriedades únicas aos amidos ainda não foi bem resolvida. Uma vez dominadas essas tecnologias, muitos amidos novos estarão disponíveis (Mauro, 1996).

Além do potencial de mercado latino americano, existem grandes oportunidades para indústrias brasileiras conquistarem os mercados norte americano e europeu. Os amidos são polissacarídeos de reserva presentes em diferentes partes das plantas superiores, como grãos, raízes, rizomas, tubérculos, sementes e

talos. Na Europa e Estados Unidos as pesquisas de amido situam-se essencialmente sobre milho, trigo, batata e, em proporções inferiores, arroz, mandioca e amaranto. Na América do Sul as numerosas fontes de raízes e tubérculos existentes são sub utilizadas. Esses amidos, pouco estudados até agora, são susceptíveis de apresentar características físico-químicas diferentes dos amidos comuns de utilização industrial (Bermudez, 1997). Em 1997, Bermudez analisou o comportamento do amido de 42 plantas de origem tropical frente à esterilização, congelamento e acidez. Essa grande quantidade de plantas, que não inclui as diferentes variedades de cada espécie, oferece um campo de estudo muito maior que o uso das plantas tradicionais para a descoberta de novos amidos. Alguns dos amidos analisados por Bermudez (1997) possuem propriedades comparáveis às dos amidos modificados utilizados nos países desenvolvidos. A grande vantagem desses amidos para as empresas brasileiras, é que são produzidos a partir de matéria-prima de cultivo viável apenas nos países em desenvolvimento.

Além das oportunidades de mercado, os novos amidos obtidos de espécies tropicais permitiriam a sobrevivência e o desenvolvimento das fecularias de mandioca e dos produtores agrícolas, pelas seguintes razões:

- Melhoramento da renda dos agricultores: os produtores confrontados a um mercado agrícola com preços deprimidos, buscam espécies com maior valor agregado. A procura de novas variedades deve aumentar a renda dos agricultores (Kim et al., 1995). As indústrias poderão pagar mais para receber uma matéria-prima específica, definida para atender um nicho de mercado determinado. Esse tipo de produção exige uma boa coordenação entre produtor agrícola e o industrial, fator limitante do setor feculeiro (Vilpoux, 1997);
- Sobrevivência das indústrias: Vilpoux (1997) mostrou que o abastecimento é o fator limitante no desenvolvimento do setor feculeiro brasileiro. A modernização desse setor passa pela modernização do cultivo. Duas situações podem ser imaginadas: (a) a manutenção da situação atual, com a estagnação e o declínio da produção feculeira, (b) a modernização da cultura com a atração de empresas de grande porte. Neste caso, as empresas brasileiras, que faturam anualmente entre 2 e 15 milhões de dólares, serão ameaçadas por empresas que faturam mais de 1 bilhão por ano. A solução para muitas empresas será uma diversificação em nichos de mercado de alto valor agregado, mas de tamanho insuficiente para atrair multinacionais. Esses mercados poderão ser formados por amidos nativos com propriedades específicas.

Além dos fatores econômicos, a introdução de amidos nativos em lugar de amidos modificados permite reduzir a poluição do meio ambiente e garantir uma alimentação mais natural para o consumidor. Esses fatores, considerados por BeMiller (1997) e Hoch (1997), estão se tornando cada vez mais importantes (Brandt, 2000).

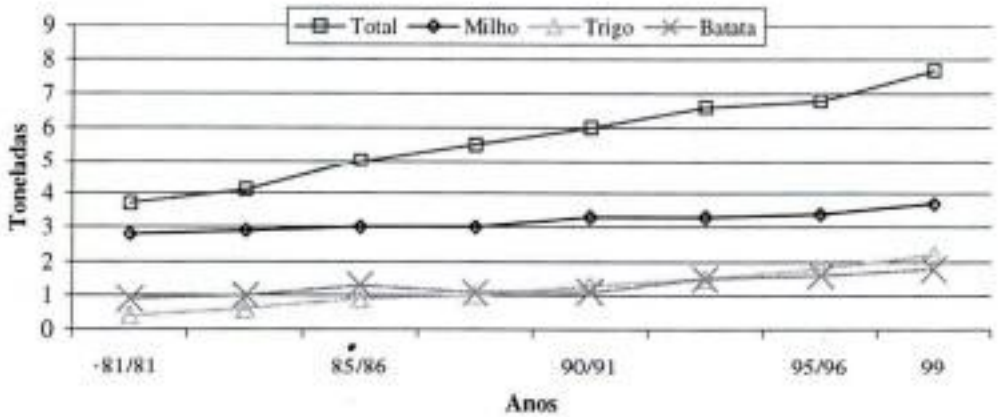
O setor de amido é um dos mais fechados do mundo. Grande parte das pesquisas é realizada dentro das empresas, onde surge a grande maioria das patentes. Essa situação dificulta o desenvolvimento de novas empresas e das indústrias de pequeno porte, tais como as fecularias brasileiras. Essas empresas são obrigadas a produzir produtos básicos, com tecnologias simples e valores agregados mais baixos. Na Europa e Estados Unidos existem Universidades e Centros de Pesquisa especializados em amido. Todavia, as tecnologias desenvolvidas estão patenteadas e muitas vezes são realizadas em colaboração com indústrias desses países. Na Tailândia, grande país produtor e exportador de fécula de mandioca, as indústrias financiam laboratórios de pesquisa sobre amido. No Brasil a situação é complicada pois de um lado o pequeno porte das indústrias limita as possibilidades de financiamento da pesquisa, e de outro, existem poucos especialistas em amido com tecnologias de ponta para oferecer. Diversos centros de pesquisa trabalham com cereais, seus produtos e subprodutos. Os pesquisadores envolvidos nesta área estão nas Universidades, atuando sobre massas panificáveis e derivados do trigo, mas não especificamente sobre amido.

2.2.1. O MERCADO DE AMIDO

No Brasil, a produção de amido de milho é feita principalmente por duas empresas multinacionais: a *Corn Products Brasil* (filial da *Corn Products International*) e a *Cargill*. A forte concentração desse mercado dificulta o acesso a dados de produção. No caso da fécula de mandioca existem mais informações disponíveis, principalmente com os dados da Associação Brasileira de Amido de Mandioca (ABAM) e os estudos realizados pelo CERAT / UNESP em 1994 (Vilpoux & Cereda, 1995) e 1996 (Vilpoux, 1997). Entre 1993 e 1996 a produção brasileira de fécula estabilizou-se entre 250 e 270.000 toneladas (Vilpoux, 1997) antes de atingir 300.000 toneladas em 1997 (informações pessoais da ABAM, 1997). Informações da ABAM indicam um crescimento da produção em 500.000 toneladas em 2000. Esse aumento deve-se principalmente

a um maior consumo no setor papeleiro, em detrimento do amido de milho. A evolução anual do mercado europeu de amido foi de 5,2% no início dos anos noventa, equivalente a um crescimento total de 66 % entre 1983 e 1993 (Leygue, 1994). O milho é a principal fonte de amido, com 49,3% do total produzido em 1996 (Peigné, 1997), enquanto que a produção de amido de trigo obteve o maior crescimento nesses últimos anos, com um valor anual de 10%. Com 26,5% do amido produzido na Europa, o amido de trigo ultrapassou a fécula de batata, com 23,5% (Figura 2.1).

Informações publicadas no periódico científico *Starch/Stärke* (1996) indicam uma produção total de 15,75 milhões de toneladas de amido de milho em 1994/95, nos Estados Unidos. Em 1998, a produção dos membros da "Corn Refiners Association Inc.", que representa a maioria das empresas nos Estados Unidos, atingia 17,36 milhões de toneladas (dados publicados na Internet pelo "International Starch Institute" www.starch.dk). Peigné (1997) estimava a produção mundial de amido em 25 milhões de toneladas, sendo os Estados Unidos o primeiro produtor, com 18 milhões de toneladas, a quase totalidade a partir de milho. A produção mundial é provavelmente subestimada, pois os 25 milhões de toneladas são alcançados apenas pela Europa e os Estados Unidos. Um total de 35 milhões de toneladas parece mais realista.



Fonte: Peigné (1997) e Página Internet da "International Starch Institute" www.starch.dk (2000).

FIGURA 2.1.
Evolução da produção de amido na Europa.

A indústria de amido européia é um setor muito concentrado, com cinco grupos representando mais de 85% da produção total (*Cerestar* com sede na Itália, *Roquette* na França, *Amylum/Tate and Lyle* com sede na Bélgica e no

Reino Unido, *Cargill* com sede nos EUA[1] e *Avebe* na Holanda) (Leygue, 1994 e Peigné, 1997). O total anual das vendas em 1993 girava em torno de seis bilhões de dólares (Leygue, 1994). Nos Estados Unidos, em 1994/95, a produção era realizada por nove empresas: sete americanas (*ADM Corn Processing*, Cargill, *Corn Products International*, *Minnesota Corn Products*, *National Starch*, *Penford Products* e *AE. Staley Manufacturing*) e duas de origem européia (*Roquette* e *Cerestar / American Maiz*) (*Starch/Stärke*, 1995). No Brasil, o setor de produção de amido de milho é também muito concentrado, com duas empresas de origem americana responsáveis por 70% da produção total de amido (milho mais mandioca) ou quase 100% da produção de amido de milho (*Corn Products International* e *Cargill*). O setor de fécula de mandioca é muito disperso, apresentando mais de 60 empresas que são responsáveis por apenas 30% da produção total de amido no Brasil. De 1998 a 2001 a Cargill, Corn Product International e AVEBE ingressaram no setor, enquanto a National Starch passava por um processo de fortalecimento.

Em torno de mil produtos acabados, incluindo amidos e derivados, provêm da industrialização de amido e são destinados a usos alimentares e não alimentares, em mercados de especificações e tamanhos diversos. Esses mercados podem ser classificados, em função do tipo de utilização industrial, em quatro setores: agroalimentar, papeleiro, químico e têxtil. Vários outros setores requerem também o uso de amido, mas em proporções menores, tais como as indústrias metalúrgica, petroleira, de construção, etc. (Leygue, 1994).

Na Europa, desde 1986, os subsídios para os hidrolisados de amido, como o xarope de glicose, viabilizaram a utilização desse substrato como fonte de carbono para fermentações. Entre 1986 e 1993, o consumo de hidrolisados de amido foi multiplicado por nove na França, atingindo 200.000 toneladas (Leygue, 1994). Hoje, a glicose originária do amido constitui 20% dos açúcares utilizados na Europa como substrato de fermentação. Este consumo só não é maior em razão das quotas existentes na União Européia e que limitam a produção de hidrolisados de amido. Dados europeus mostram que 51% da produção de amidos e derivados são utilizados no setor alimentar (Peigné, 1997). Para o autor, em 1995 a produção de amido na Europa distribuiu-se entre o amido nativo (26%), modificado (19%), os açúcares líquidos (44%), os açúcares secos (7%) e os polióis (4%). Nos Estados Unidos 81% do amido é transformado em hidrolisados, percentagem elevada pelo grande consumo das empresas de refri-

[1] - Empresa com sede nos EUA mas operando também na Europa.

gerantes (56,1% do amido é utilizado na forma de xarope de frutose) (*Starch/Stärke*, 1996).

TABELA 2.1.
Estimativa dos mercados de amido e derivados (em toneladas), na indústria alimentar brasileira, em 1997.

Tipos de amido	Setor alimentar				Setor papeleiro		Têxtil	Outros	Total
	Doces	Biscoito	Alimentos em pó	Outros	Papel	Papel ondulado			
Amido nativo	2.100	26.500	93.000	109.100	66.300	43.500	20.000	77.000	**437.500**
Amidos modificados									
Ácido modificado	2.600			1.500	29.900	4.300	30.000		**68.300**
Catiônico					1.800	200			**2.000**
Anfótero					24.300				**24.300**
Dextrinas / Pregelatinizados			100	300	100	50	100	18.000	**18.650**
Amidos hidrolisados									
Xarope de glicose	141.200	800	3.100	30.400			200	1.000	**176.700**
Glicose em pó	200	100	300	5.100			100		**5.800**
Xarope de maltose				271.500					**271.500**
Maltodextrina	400	300	2.800	14.400			300		**18.200**
Total	**146.500**	**27.700**	**99.300**	**432.300**	**122.400**	**48.050**	**50.700**	**96.000**	**1.022.950**

Fonte: informações pessoais e relatório do CERAT/UNESP (1997).

No Brasil, a produção anual total de amido é estimada em pouco mais de um milhão de toneladas. O setor alimentar representa 69,0% do consumo de amido, à frente do setor papeleiro com 16,7%, e do setor têxtil com 5,0%. Os derivados de amido utilizados são os açúcares, com 47,2%, um pouco inferior em relação aos 55% da Europa (açúcares em xaropes, sólidos e polióis). Os amidos nativos, com 42,8%, ocupam a segunda posição, muito a frente dos modificados com 9,4%. No Brasil, ao contrário da Europa e Estados Unidos, o consumo de amidos modificados no setor alimentar é quase inexistente. O emprego desses amidos é diretamente derivado da modernização da economia, com a produção de pratos prontos, de conservas e de congelados. Um artigo da Gazeta Mercantil (1998a) indica que os setores de congelados e desidratados foram os segmentos da indústria alimentícia que mais aumentaram seus volumes de vendas em 1997 (18,2%). De acordo com esse artigo da Gazeta Mercantil, o crescimento do consumo de congelados e alimentos prontos e semi-prontos faz parte de uma

mudança de hábito do consumidor. Com o crescimento de venda desses alimentos, o setor alimentar vai necessitar cada vez mais de amidos modificados ou de amidos nativos com características específicas.

2.2.2. CARACTERÍSTICAS DESEJADAS PELO CONSUMIDOR

Um passo essencial das pesquisas é o desenvolvimento de produtos que atendam as necessidades dos consumidores. Muitos autores relatam algumas das características esperadas do amido para uso nas indústrias alimentícias.

A estrutura macro molecular do amido lhe confere propriedades particulares, tais como solubilidade, viscosidade, poder de gelatinização ou de adesão. Atualmente, as empresas de alimentos recorrem ao uso de amidos modificados. Do amido até a glicose, todos os produtos podem passar por reações de modificação e de conversão, conduzindo à produção de moléculas de graus de complexidade variados. As razões que levam à modificação, segundo BeMiller, 1997, são:

- Modificar as características de cozimento (gelatinização);
- Diminuir a retrogradação;
- Reduzir a tendência das pastas em formarem géis;
- Aumentar a estabilidade das pastas ao resfriamento e congelamento;
- Aumentar a transparência das pastas ou géis;
- Melhorar a textura das pastas ou géis;
- Melhorar a formação de filmes;
- Aumentar a adesividade;
- Adicionar grupamentos hidrofóbicos e introduzir poder emulsificante.

Uma alta viscosidade é desejável para usos industriais nos quais o objetivo é o poder espessante (Kim et al., 1995). Para isso é necessário o controle da retrogradação no resfriamento (Hoch, 1997). Uma das propriedades mais importantes do amido é a gelatinização, propriedade esta que lhe permite absorver, no aquecimento, até 2.500 vezes seu peso em água. Mas uma vez resfriado, ou pior, congelado, os polímeros de amido nativo se reagrupam, liberando a água e quebrando o gel formado. Em conseqüência, os desafios da pesquisa devem privilegiar a estabilidade a ciclos de congelamento / descongelamento, esterilização, acidez e obtenção do máximo de claridade após a gelatinização (Hoch, 1997).

Entre os novos mercados que atualmente se abrem para o amido, o uso como substituto de matéria graxa oferece grande potencial. Em 1995 existiam mais de 40 produtos baseados em amido que haviam sido recomendados para uso como substitutos de matéria graxa (Alexander, 1995b). Dos 25 amidos citados pelo autor, seis eram de mandioca, três de batata e seis de milho *waxy*. Essa característica é importante pois o amido de batata e o *waxy*, desenvolvido nos Estados Unidos, são similares a fécula de mandioca. O uso de amido se explica por suas propriedades que possibilitam a formação de pasta viscosa e a retenção de água, facilitando a obtenção de textura e de sensação na boca semelhante a da matéria graxa. Muitos amidos foram modificados por via ácida, o que permite uma degradação mais rápida do grânulo, tamanho reduzido de partículas e peso molecular intermediário (Alexander, 1995b). As modificações ajudam a estabilizar a viscosidade, aumentar a transparência da pasta e as propriedades emulsificantes. As principais aplicações estão na produção de margarinas, maioneses e molhos de salada, produtos à base de leite, incluindo sobremesas geladas e produtos de panificação. Para molhos de saladas, o amido deve ser capaz de resistir a condições extremas de pH, temperatura, e produzir a viscosidade apropriada e característica destes molhos. Outra propriedade importante é uma qualidade sensorial semelhante à do molho tradicional (Alexander, 1995b). Para Mauro (1996), o amido nos molhos de salada proporciona consistência e corpo ao produto, uma textura fina e tem papel relevante no desenvolvimento do sabor. Em 1997, o consumo brasileiro de produtos *diet*, que podem utilizar amido como substituto de gordura, foi estimado em 800 milhões de dólares, com previsões de triplicar nos próximos dois anos (Gazeta Mercantil, 1998b).

O amido pode também ser adicionado a produtos cárneos. Para Giese (1992), as características de suculência e de sensação da carne na boca estão associadas à presença de matéria graxa. Para manter essas características, agentes ligantes tais como o amido são adicionados. Esses agentes melhoram a capacidade da carne em reter água e proporcionam sensações semelhantes às das gorduras, além de melhorar os rendimentos de preparo da carne, sabor e aparência. A vantagem do amido está no seu baixo custo, na facilidade de uso e na aceitação pelo consumidor. Nos iogurtes com frutas, o amido ajuda a manter em suspensão as frutas, melhora a aparência e impede a migração de iogurte para o interior dessas frutas. O amido usado deve ser capaz de resistir ao processo e às condições de pH. Iogurtes comerciais sem matéria graxa contêm amidos modificados ou misturas de amidos modificados com gelatinas ou pectinas, em teores de 0,5 a 3,0% (Mauro, 1996). O amido também é um ingrediente relevante em produ-

tos do tipo *surimi*, sendo utilizado como agente de enchimento e por sua capacidade de retenção de água. Misturas de amido são usadas para melhorar a umidade e a suculência do produto. Os amidos modificados reduzem a elasticidade e a dureza do *surimi*, e melhoram a estabilidade a congelamento / descongelamento. A adição de uma mistura de amidos nativos e modificados, numa taxa de 4%, melhora a força do gel. Para consumo frio do *surimi*, misturas de amidos nativos e modificados proporcionam uma melhor textura. Para consumo, Yackel e Cox (1992) resumem as funções da gordura em diversos tipos de alimentos (Tabela 2.2), funções que devem ser substituídas pelo amido.

TABELA 2.2.
Funções da gordura em diferentes tipos de alimentos:

Alimentos assados	Sabor e aroma; viscosidade; textura; arejamento; maciez; fermentação; lubrificante; manipulação da pasta; estabilidade no misturador.
Molhos de salada	Sabor e aroma (salinidade e acidez); viscosidade (consistência e resistência a estresse); sabor e aroma de ovo; estrutura granulosa; maciez; arejamento; sensação na boca; emulsão; aparência superficial; facilidade de espalhamento.
Produtos lácteos	Sabor e aroma (salinidade e acidez); viscosidade (consistência e resistência a estresse); maciez; cremosidade; sensação na boca; saciedade; facilidade para derreter; emulsão; arejamento; aparência superficial.
Carnes	Sabor e aroma; sensação na boca; suculência; firmeza; saciedade; manipulação; emulsão; transferência de calor.
Sobremesas geladas	Sabor e aroma; viscosidade (consistência); sensação na boca; cremosidade; facilidade para derreter; aparência superficial; encolhimento.
Coberturas de bolos e recheios	Viscosidade; sensação na boca; maciez; facilidade para derreter; arejamento; espalhamento; emulsão.
Molhos, caldos; sopas	Sabor e aroma (salinidade); sensação na boca; maciez.

Fonte: Yackel e Cox (1992).

O amido pode também ser utilizado para a produção de *snacks*, a partir de extrusão. Wang (1997) revela a existência de dois tipos de extrusados, os snacks produzidos com extrusão direta, com o uso de extrusores, e aqueles com extrusão indireta. No segundo caso, a extrusão é provocada por fritura ou assamento em forno. A amilose é conhecida por suas propriedades na formação de filmes e por ser mais resistente que a amilopectina. Alto teor de amilose é desejável quando o produto necessita ser crocante e resistente. A amilopectina permite melhor manutenção da forma da pasta, que resiste mais a tratamentos suplementares tais como o corte e a secagem. A amilopectina ramificada forma uma rede na

matriz da pasta. Durante o processo de extrusão, parte da água da massa é transformada em vapor. Esse vapor ajuda a formação de uma estrutura porosa (Wang, 1997). Em conseqüência, a amilopectina contribui para a expansão da massa e aumenta sua friabilidade. Como os grânulos de fécula de batata são grandes e com alta capacidade de inchamento, eles expandem muito. No entanto, o uso de grandes quantidades de material com alta capacidade de inchamento dificulta a manipulação da massa e sua capacidade em ser moldada em folhas finas e de espessura regular. Os amidos usados em extrusão direta formam um complexo com lipídeos, que dificulta a expansão. Os amidos de raízes e tubérculos possuem menos lipídeos e por conseqüência são preferidos.

2.3. O USO DE AMIDO NAS INDÚSTRIAS DE ALIMENTOS

Nas indústrias agroalimentares, os amidos e derivados são utilizados como ingredientes, componentes básicos dos produtos ou aditivos adicionados em baixas quantidades para melhorar a fabricação, apresentação ou conservação. Os produtos de hidrólise (xaropes de glicose ou de maltose, maltodextrinas) e de isomerização (iso-glicose ou frutose) são utilizados nas indústrias de balas, doces, chocolate, bolos, pastelarias, assim como nas indústrias de geléias e de sobremesas, por seus poderes anti-cristalizante, adoçante ou de higroscopicidade (faculdade de reter a água). A cozinha moderna privilegia cada vez mais os produtos prontos, congelados, embalados em porções individuais, etc. O amido é adequado para a produção desses tipos de alimentos, mas outras gomas podem apresentar as mesmas propriedades, como a guar, carragena, caroba, xantana, etc., constituindo-se em mercados concorrentes, mesmo sendo a xantana produzida a partir de fermentação de hidrolisados de amido.

2.3.1. OS AMIDOS NATIVOS

No Brasil dois terços da fécula de mandioca produzida são utilizados pelo setor alimentício na forma nativa. Entre os principais utilizadores podemos distinguir:

- **Os frigoríficos**: a fécula de mandioca é o principal amido usado neste setor. Ela apresenta maior absorção de água, deixa os produtos mais macios, proporcionando maiores rendimentos e custos menores. Estimativas feitas por

profissionais do setor de amido avaliam o uso de fécula de mandioca nas indústrias frigoríficas em aproximadamente 80.000 toneladas em 1997.

Informações obtidas junto a produtores de fécula mostram que, para esse mercado, o principal critério de compra é o preço. As carragenas e proteínas de soja podem ser usados como substitutos da fécula de mandioca. O uso desses produtos é crescente e relativamente competitivo em relação a fécula, que tem problemas com variações de preço e qualidade (características microbiológicas).

- **Indústria de biscoitos**: O amido pode ser colocado na matéria- prima, para padronizar o teor de glúten da farinha, em proporção de 15 a 20 % do peso da farinha de trigo. Esse procedimento não traz problemas de ordem técnica, de alteração de aparência ou de outras características fundamentais dos mesmos. Em geral os biscoitos feitos com farinhas mistas (amido e trigo) são mais bem aceitos por se tornarem mais agradáveis ao paladar e serem mais leves que os convencionais.

As empresas utilizam cada vez mais farinhas de trigo com teor de glúten desejado, limitando as necessidades de adição de amido. Assim, apesar do crescimento do mercado nos últimos anos, o uso de amido na produção de biscoitos se mantém em torno de 26.000 toneladas.

- **Macarrões:** a utilização de fécula de mandioca na confecção de macarrões tem se mostrado, através de experimentos, muito vantajosa no que diz respeito ao aspecto do produto, diminuição do tempo de cocção e outros. Além dessas vantagens, não exige grandes alterações nos esquemas de produção. Em geral, a substituição da farinha de trigo pela fécula se dá na faixa de 25 a 50%, resultando em maiores rendimentos industriais em razão da fécula reter mais água e por isso manter seu peso, depois de seco, melhor que o produto tradicional. A massa feita com fécula apresenta coloração mais clara, com aspecto mais próximo ao dos macarrões caseiros. O macarrão com 50% de fécula é mais adequado para sopas, pois apresenta certa pegajosidade quando cozido, enquanto com 25% não apresenta grandes diferenças em relação ao padrão.

Outra vantagem pode ser ressaltada, pois a fécula apresenta a característica de digestão muito fácil em relação ao macarrão tradicional. As massas com fécula são indicadas para pessoas idosas e crianças. A adição de fécula permite também diminuir o tempo de cozimento, propriedade apreciada na produção de macarrões instantâneos.

- **Indústria de sobremesas**: o amido pode ser substituído em alguns casos por gomas, tais como as caragenas ou por amidos modificados. O amido nativo

é colocado como espessante, em mistura com leite, na base de 1 a 2 %, dependendo das características do produto e com um máximo possível de 2,5%.

- **Indústria de iogurtes:** McGlinchey (1997) reporta o uso de amido da linha *Novation*[2] na produção de iogurte, com o objetivo de substituir a gelatina, outro ingrediente utilizado, para obtenção de um produto final cremoso.

- **Os *snacks***: apenas alguns *snacks* utilizam amido nativo nas suas composições, principalmente aqueles elaborados com amendoins (amendoins "japoneses", "ovinhos" de amendoim). Para esses produtos se usa apenas a fécula de mandioca, em proporções de 20 à 35% como base para fritura.

- **Indústria de panificação**: A utilização de farinhas mistas em panificação já vem sendo estudada há algum tempo não só no Brasil, mas também em locais como o Canadá, Gana e outros países, sendo os resultados obtidos bastante interessantes. É possível substituir parte da farinha de trigo por outras farinhas ou féculas obtendo produtos de ótima qualidade e aceitação, como já foi comprovado em diversos experimentos, sendo que em alguns casos o produto confeccionado com farinhas mistas foi mais bem aceito que os demais. No caso da fécula de mandioca, a substituição recomendada tecnicamente para pães varia de 10 a 15%, calculado sobre o peso da farinha. O uso de farinhas mistas não exige mudanças substanciais nos esquemas de produção, mantendo as características normais do produto. As principais vantagens dessas misturas são:

- Obtenção de uma cor mais clara do produto.
- Retardamento no envelhecimento do pão.
- Maior absorção de água pela massa.
- Miolo com maior umidade, etc.

- **Indústria de chocolates e bombons**: O amido entra na produção dos *wafers* para diminuir a força do glúten, com taxas de incorporação de 0,5 % do peso total do produto final.

- **Indústria de balas e caramelos**: amidos nativos em pó são usados nos moldes para produção de balas e caramelos. O amido, com 5 a 10% de umidade, é usado para absorver a umidade dos moldes.

- **Indústria de conservas**: O amido de milho entra como estabilizante na produção de salsichas (em torno de 0,2%), patês (0,3%), molho (0,2%) e mostarda (10%). Nos molhos e mostardas é usado amido *waxy*. As percentagens de uso são uma média de algumas empresas brasileiras.

---

[2] - Amido natural, com propriedades de amido modificado, produzido pela National Starch.

- **As sopas**: féculas de batata são preferidas como espessante para sopas desidratadas. Esses amidos permitem reconstituir o aspecto cremoso da sopa depois de cozida. A fécula de batata tem baixa temperatura de formação de pasta e permite uma consistência cremosa procurada para a sopa, sem deixar nenhum gosto adicional. Utiliza-se de preferência um amido com 6 a 12 % de umidade, para agir também como protetor de umidade para os outros elementos desidratados da sopa. Féculas de batata ou de mandioca e amido de milho *waxy* muitas vezes são usados como base para produção de amidos esterilizáveis, que entram na produção de sopas em conservas ou de outros tipos de conservas.

- **Os molhos**: fécula de batata nativa ou com ligações cruzadas são usadas como espessantes em molhos desidratados que devem ser consumidos depois de adição de água quente. As pastas de amido servem também de estabilizador de emulsão em molhos de salada. Como esses molhos são de pH baixo, o amido deve ser capaz de resistir em elevada acidez. Deve também resistir a ações mecânicas durante a homogeneização do molho. Amidos de trigo são utilizados neste caso, além de amidos modificados.

- **Os sucedâneos de matéria graxa:** esses produtos são análogos à matéria graxa que permitem a produção de alimentos com todas as propriedades físicas e organolépticas da gordura, mas cujas estruturas químicas os tornam pouco assimiláveis pelo organismo. Os sucedâneos de gorduras provêm de várias fontes, tais como as proteínas, as gomas, as fibras e os carboidratos nos quais a maioria são amidos ou derivados. Os derivados de amido utilizados são os amidos nativos, as maltodextrinas, os amidos pré-gelatinizados e a polidextrose (novo açúcar derivado da glicose).

- **Produtos a base de carne**: para Swinkels (sd) o amido é usado como ligante em emulsões de carne tais como salsichas e lingüiças, para unir a carne com a água e a matéria graxa. Um dos melhores amidos é a fécula de batata, que possui baixa temperatura de gelatinização, o que permite a absorção de água nas primeiras fases do cozimento. A fécula de batata não modificada é também preferida nos produtos de conserva a base de carne.

- **As fibras dietéticas solúveis e insolúveis:** amidos resistentes podem ser utilizados como fibras dietéticas, com as mesmas aplicações que as fibras vegetais indicadas para problemas intestinais, regimes, etc. A incorporação na alimentação de quantidades suficientes de amidos resistentes permite a redução do risco de câncer do cólon e tem efeito preventivo contra as doenças coronárias. Os produtos passíveis de serem utilizados são as dextrinas, glucanos e amidos não digeríveis. Pequenas quantidades de amidos resistentes estão presentes na

maioria dos alimentos que contém amido, na forma de amilose retrogradada (em pudins), de grânulos não totalmente gelatinizados (na fécula de batata) e de amidos não fisicamente disponíveis (amido de ervilha).

2.3.2. AMIDOS MODIFICADOS

Além de amidos nativos, cada vez mais as indústrias de alimentos usam amidos modificados.

- **Indústria de sorvetes**: Os amidos podem ser utilizados para dar corpo aos sorvetes e como estabilizante. Em função do tipo de sorvete preparado, os amidos que podem ser utilizados como estabilizantes são: acetato de amido, adipato de di-amido acetilado, amido oxidado, amido ácido modificado, fosfato de di-amido, fosfato de mono-amido, amido fosfato e fosfato de di-amido acetilado. Pode também se utilizar amidos pré-gelatinizados como espessante na produção de pó de sorvete. As gomas constituem-se em substitutos dos amidos.

- **Produção de pudins e sobremesas**: os pudins que são feitos em casa necessitam um amido que, depois de cozido, apresente textura suave. Amidos com ligações cruzadas e pré-gelatinizados são usados na produção de pré-mixes, tais como pudins instantâneos. Para as sobremesas e os pudins instantâneos, derivados de mandioca e de batata são mais utilizados por não apresentarem o gosto típico dos amidos de cereais. Amidos pré-gelatinizados e catiônicos podem ser também usados como espessantes, na confecção de sobremesas, tais como pudins. As gomas podem servir de substitutos para os amidos.

- **Produtos de panificação**: amidos com ligações cruzadas, estabilizados ou não, são usados como espessantes em recheios de tortas, cremes para recheios ou coberturas, frutos usados em recheios, etc.

- **Macarrões instantâneos:** além de amidos nativos, as formulações de macarrões instantâneos podem incorporar amidos pré-gelatinizados.

- **Produtos extrusados**: Segundo Wang (1997), os amidos nativos não resistem bem a temperaturas altas e corte, envolvidos nos processos de expansão com extrusor. A quebra dos grânulos de amido deixa a massa grudenta e favorece a perda de sua capacidade de retenção de água. Os amidos geralmente usados para evitar esses problemas são amidos modificados com ligações cruzadas. Esses amidos permitem melhor capacidade de retenção de água e viscosidade mais estável. No caso de extrusão indireta, o amido utilizado é o pré-gelatinizado. Segundo Wang (1997), amidos nativos não expandem no processo de expansão

indireta, em razão de temperaturas e de teores de água insuficientes. A viscosidade da massa melhora o manuseio e as propriedades do produto. A maltodextrina é ingrediente muito utilizado para melhorar essa viscosidade, assim como favorecer a expansão e o aspecto crocante e friável do produto.

- **Balas e caramelos**: Shinsato (1996) descreve o uso de derivados de amido no setor confeiteiro. O amido fornece a textura e controla o tempo de preparo das balas gelatinosas. Os amidos geralmente utilizados são aqueles de milho normal ou com alto teor de amilose, de mandioca e de batata. Normalmente esses amidos são pré-gelatinizados para diminuir a viscosidade a quente quando utilizado com alto teor de sólido; eles permitem reduzir o tempo de cozimento. O amido com alto teor de amilose reduz o tempo de preparo e aumenta a firmeza da bala.

Amidos de baixa viscosidade obtidos a partir de batata, mandioca e milho *waxy* são utilizados como agentes ligantes em gomas de mascar. A indústria de balas utiliza grande quantidade de amidos ácido-modificados na produção de sobremesas de gelatina. A vantagem deste tipo de amido é a formação de um gel rígido durante o resfriamento. Os amidos ácido-modificados são usados por suas tendências em retrogradar e formar um gel, e por poderem ser cozidos com teor elevado de sólido para dar uma viscosidade fácil de trabalhar.

- **Sopas e conservas**: amidos oxidados de batata, com umidade baixa, são usados para preparo de sopas desidratadas tipo *consommé* (sopas claras). Em sopas espessas em conservas, amidos estabilizados com ligações cruzadas são preferidos. A ligação cruzada é necessária para reter uma alta viscosidade depois da esterilização; a estabilização mantém as propriedades do amido durante o armazenamento. Amidos pré-gelatinizados são utilizados como espessantes em sopas instantâneas.

- **Molhos**: a fécula de batata com ligações cruzadas é usada como espessante em molhos desidratados. Amidos com ligações cruzadas são também usados em molhos de salada, por sua resistência a alta acidez e a ações mecânicas durante a homogeneização do molho. Amidos pré-gelatinizados são usados em caldo de carne desidratado e outros molhos, colocados em água quente pelo consumidor. As indústrias alimentares também utilizam amidos pré-gelatinizados na produção de massas, condimentos, etc.

2.3.3. OS HIDROLISADOS

Os hidrolisados entram na composição de muitos produtos alimentícios, colaborando tanto com suas funções adoçantes, quanto com as propriedades anticristalizantes, higroscópicas, etc.

2.3.3.1. A GLICOSE

O principal hidrolisado utilizado no Brasil é o xarope de glicose de DE 38-42. A sua composição é similar entre os diferentes produtores, podendo existir diferenças apenas em nível da cor, transparência e pureza do xarope. Nos Estados Unidos, os setores de balas, caramelos, padarias e confeitarias consomem mais de 50% da totalidade do xarope de glicose produzido (Tabela 2.3).

TABELA 2.3.
Principais aplicações do xarope de glicose nos Estados Unidos.

Setores de atividade	% de uso
Balas, caramelos, chocolates, chiclete	39%
Padarias e confeitarias	14%
Conservas de frutas	13%
Bebidas alcóolicas	10%
Refrigerante	3,3%

Fonte: Schenk & Hebeda (1992)

Nos Estados Unidos, a indústria de refrigerantes consome uma pequena quantidade de glicose, utilizando principalmente xarope de frutose, ou isoglicose, feito a partir de amido de milho. Neste país, 56,1% do amido é utilizado na forma de xarope de frutose (Starch/Starke, 1996). No caso do Brasil, a indústria de refrigerantes utiliza sacarose. Cada vez mais empresas estão produzindo açúcar líquido para empresas de refrigerantes, biscoitos, doces, balas, etc. Artigo da Gazeta Mercantil (1997) estima o potencial do mercado de açúcar líquido em 30% do mercado total de açúcar, ou seja em torno de 300.000 toneladas. Informações obtidas por Surmely (1997) sobre o uso de glicose no Brasil estão resumidas na Tabela 2.4.

TABELA 2.4.
Funções e formulações da Glicose D.E. 38-42 nos produtos alimentícios.

	Funções	Formulações da Glicose no produto
Balas, bombons, doces e confeitos	Anticristalizante, redução do grau de doçura, aumento dos sólidos e viscosidade Cobertura de Snacks	Balas - Caramelos: 40 - 45% Balas moles: 25% - Bombons: 10 a 25% Torrone de amendoim: 30% - Pirulito: 35% Pipoca: 7% - Bolinhas extrusadas: 5
Chocolates e achocolatados	Aumento do sabor	Achocolatados: 8 - 12%
Doces	Controle da viscosidade	Doce de leite: 5 a 15% - Doces: 6% Doce amendoim: 2 a 3%
Biscoitos e bolachas	Melhoria do sabor e da cor, distribuição da umidade	Biscoitos: 3%
Sorvetes e derivados	Diminuição do grau de doçura, Aumento da consistência e dos sólidos	"Ice cream" e Picolés: 1,5% Sorvete: 5% - 10%
Embutidos	Aumento da cor, estabilizante	Mortadela: 1,5%
Sopas e bebidas, molhos desidratadas, mostarda, macarrão	Aumento da cor, estabilizante	Catchup: 1 a 5% (Glicose em pó) Mostarda: 1 a 5% (Glicose em pó) Macarrão: não usa

Fonte: Surmely (1997)

Schenk e Hebeda (1992) detalham o uso do xarope de glicose em vários setores alimentícios.

- Balas, bombons e confeitos: Os usos de glicose nos diferentes produtos da indústria de balas, bombons e confeitos são:

- Balas: é recomendado 30 a 35% de xarope de glicose de DE 42 com 60 a 70% de sacarose cristalizada. O xarope propicia viscosidade, permite aumentar os sólidos e possui uma ação anticristalizante sobre a sacarose. O xarope de glicose de DE 64 pode substituir a sacarose, mas no Brasil o seu uso é limitado em razão do preço elevado.
- Caramelos: a formulação desse produto depende das propriedades do xarope. Em geral o produto contém 50% de xarope de glicose e 30% de açúcar.
- Gomas e geléias: a textura, principal propriedade desse produto, é obtida pelo uso de hidrocolóide. O xarope de glicose participa também dessa característica, com taxa média de incorporação de 30 a 50% da formulação.
- *Fondants* (Bombons fundidos): produtos que incorporam 15 a 20% de xarope de glicose, com o objetivo principal de controlar a cristalização.

➢ *Marshmallows*: o xarope de glicose de DE 64 melhora a umectancia e a textura do produto. A taxa de incorporação situa-se em torno de 50%.

- Chocolate, achocolatados e derivados: para chocolate, o xarope é principalmente usado nas coberturas para sorvetes e bolos. Para a fabricação específica de chocolate (placas, ovos etc.) é preferida a sacarose, em razão de seu preço inferior.

- Doce de leite: A maioria das indústrias utilizam xarope de glicose de DE 38-42 com taxa de incorporação de 5 a 15%.

- Conservas de frutas: o xarope de glicose de DE 64 é geralmente usado para evitar a cristalização da sacarose, ou da dextrose proveniente do xarope invertido. A faixa de incorporação situa-se entre 20 e 25%.

- Sobremesas congeladas: todos os tipos de xaropes de glicose podem ser usados, dependendo das propriedades requeridas. Geralmente 25% da sacarose é substituída por xarope de glicose ou xarope de maltose. A incorporação desses produtos situa-se na faixa de 3 a 5%.

- Pães, biscoitos e bolachas: o xarope de glicose melhora a fermentação com o controle da reologia do produto. Os açúcares redutores aumentam as reações de escurecimento, que proporcionam cor à crosta. No Brasil, o extrato de malte é geralmente preferido ao xarope de glicose na formulação de biscoito e de pão. O produto se apresenta tanto na forma concentrada líquida como em pó.

Esse setor caracteriza-se pelo uso de 3 ingredientes açucarados: o extrato de malte, o açúcar invertido caseiro (hidrólise da sacarose na própria fábrica) e o xarope de glicose, sendo o extrato de malte o ingrediente principal.

Alexander (1997) descreve o uso de açúcares no setor de panificação nos Estados Unidos, em 1992. A sacarose era o açúcar mais consumido, com 54,3% dos açúcares utilizados neste setor. O xarope de milho com alto teor de frutose (HFCS) com 42% de frutose ocupava o segundo lugar, com 24,6% da produção, ou seja, em torno de 400.000 toneladas. O HFCS com 42% de frutose tem poder adoçante similar àquele da sacarose e pode ser utilizado como substituto da sacarose em proporções de 20 a 60% na maioria dos produtos. Em alguns pães e pãezinhos, onde a frutose é utilizada na fermentação e na coloração do produto, a totalidade da sacarose pode ser substituída. Os xaropes de glicose constituíam 10,8% dos açúcares usados em panificação. A glicose é utilizada para melhorar a estabilidade a congelamento e descongelamento, a viscosidade, o controle sobre a cristalinizaçao e a retenção de umidade. A glicose reduz a forma-

ção de cristais durante o congelamento e, geralmente, melhora a textura e a qualidade de muitos produtos de panificação.

2.3.3.2. A MALTOSE

No Brasil, o uso de xarope de maltose na fabricação de cerveja é um grande mercado, que depende muito do preço do *grits* de milho. Além do uso em cervejaria, o xarope de maltose pode ser utilizado em vários outros produtos, tais como na elaboração de leite em pó, alimentos líquidos, caramelo, chocolates, creme, marmeladas, doces, refrigerantes, vinho, uísque, molhos, tempero, sorvetes, comida congelada, sopa, café em pó, especiarias e bebidas em pó (Schenk & Hebeda, 1992).

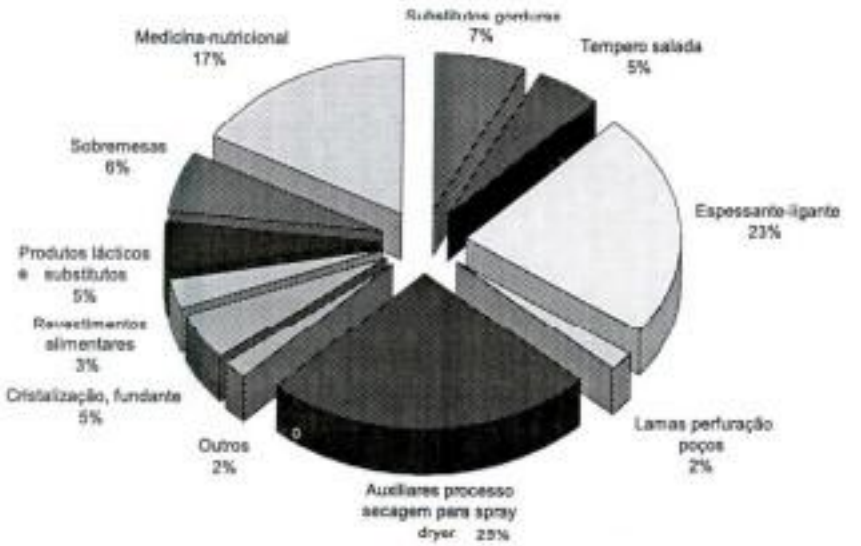
O maior mercado de xarope de maltose é como adjunto na fabricação de cerveja. As matérias-primas utilizadas na produção são água, lúpulo, levedura, malte e adjuntos do malte. Os adjuntos podem ser de dois tipos: amiláceos e açucarados (xarope de maltose). Os adjuntos amiláceos são constituídos pelo *grits* de milho (grão degerminado e despeliculado) e a quirera de arroz (subproduto do beneficiamento do arroz constituído de grãos quebrados). Os adjuntos entram no processo de fabricação durante o preparo do mosto. A utilização do xarope de maltose como adjunto resulta nas seguintes vantagens:

- Melhor controle de fermentabilidade do mosto;
- Diminuição do tempo de mosturação;
- Economia de espaço físico;
- Redução de custo na sala de brassagem;
- Melhor controle sanitário;
- Menores gastos de vapor;
- Eliminação de equipamentos (cozedor);
- Melhor uniformidade dos mostos e cervejas;
- Aumento da produção.

Em 1997, as cervejarias brasileiras utilizavam percentagens de xarope de maltose em torno de 25% da matéria-prima, com o limite da legislação em 30%.

2.3.3.3. AS MALTODEXTRINAS

Nos Estados Unidos, o total de maltodextrinas consumido em 1992 era de 91.000 toneladas, distribuídas como na Figura 2.2.



Fonte: Schenk & Hebeda (1992)

FIGURA 2.2. Diferentes usos de maltodextrinas nos EUA em 1992.

Surmely (1997) destacou, além de veículo para secagem de alimentos em *spray-drier*, quatro aplicações para as maltodextrinas no Brasil: embutidos, balas e caramelos, achocolatados e produtos desidratados (aromas em pó, polpas desidratadas, pós para sorvetes, sopas e bebidas desidratadas).

- Veículo para a secagem de produtos alimentícios por *spray-drier* (aromas e polpas de frutas): o papel das maltodextrinas situa-se em três níveis:

- antes da secagem, como auxiliar de dispersão para evitar a aglomeração do produto nas tubulações,
- durante a secagem, para a obtenção de uma granulação homogênea,
- depois da secagem, para a dispersão do produto em água ou solvente.

Entre os produtos que vêm sendo processados nas instalações de secagem por spray-driers, citam-se: corantes, pigmentos e anilinas, carboidratos, laticínios e ovos, produtos bioquímicos e farmacêuticos, taninos, sangue animal, celulose, extratos vegetais.

- **Produtos desidratados:** as maltodextrinas são utilizadas por suas propriedades de espessante-ligante e de dispersão. A Nutril-Nutrimentos Industriais (Contagem, Minas Gerais, Brasil) incorpora até 10% de maltodextrina nas bebidas e sopas desidratadas. No caso das bebidas em pó, essas porcentagens podem chegar até 30%.

- **Embutidos:** as maltodextrinas são usadas por suas propriedades de espessante-ligante, de substituto de gordura e de aumento dos sólidos solúveis. Elas permitem o desenvolvimento das bactérias que transformam os nitratos em nitritos. As porcentagens de incorporação são de 1% para as mortadelas, salsichas, apresuntados, e de 1,5% para os presuntos.

- **Balas, bombons, doces e confeitos:** O uso deste hidrolisado, adicionado em 10% da formulação, aumenta o grau de doçura e apresenta propriedades espessantes, substituindo a goma arábica nas gomas e chicletes.

- **Chocolate, achocolatados e recheios:** a maltodextrina não é usada na produção de chocolates, mas apenas naquelas de achocolatados e recheios.

TABELA 2.5.
Propriedades das maltodextrinas nos achocolatados e recheios.

Produto	Propriedade	Formulação
Achocolatados	Grau de doçura, solubilização, dispersão	5 a 12%
Recheios	Consistência	3 a 5%

2.3.3.4. OUTROS AÇÚCARES DERIVADOS DO AMIDO

A glicose pode ser utilizada para produção da poli-dextrose, agente espessante com baixo poder calórico que tem muitas aplicações em produtos dietéticos e bebidas enriquecidas em fibras solúveis. A partir da hidrogenação da glicose é possível obter derivados com alto poder adoçante, mas com baixas calorias (Tabela 2.6). Os novos açúcares são principalmente polióis, ou açúcares com função de álcool, que além de baixo poder calórico não danificam os dentes. Eles não devem ser confundidos com os edulcorantes de síntese, tais como sacarina e aspartame, pois existem na natureza, mesmo sendo de difícil extração.

TABELA 2.6.
Dextrose Equivalente (DE) e poder calórico dos açúcares derivados da glicose.

Tipo açúcar	Origem	DE (% de sacarose)	Poder calórico (% sacarose)
Sorbitol	glicose	55	70
Maltitol	xarope de glicose	90	70
Glicose hidrogênio	xarope de glicose	70	70
Polidextrose	polímero de glicose	0	25 a 50

Fonte: Leygue (1994).

O caso do sorbitol é particular, pois esse açúcar é destinado principalmente à produção de vitamina C. Parte da produção deste açúcar vai também para farmácias, fabricação de balas e indústrias químicas. A polidextrose é ingrediente de enchimento, útil na confecção de alimentos de baixas calorias, associados com edulcorantes intensivos, de poder adoçante entre 100 e alguns milhares de vezes maior que a sacarose, como é o caso do aspartame. A Roquette, multinacional francesa de amido, elaborou chocolates com substituição total do açúcar por maltitol. O maltitol cristalino, com 99% de pureza, oferece um poder adoçante equivalente ao apresentado no chocolate tradicional e como o ponto de fusão é semelhante ao da sacarose, a manipulação do chocolate não é alterada (Shinsato, 1996). Rapaille (1988) indica um poder adoçante de 50 a 60 para o sorbitol e de 90 para o maltitol, em relação a 100 para a sacarose. Parte desses novos açúcares podem ser produzidos a partir da sacarose, o que limita o interesse atual desses mercados para o amido, em função do baixo custo da sacarose no Brasil.

Um outro poliol já autorizado nos Estados Unidos e no Japão e em fase de aprovação na Europa é o eritriol, produto comercializado pela CERESTAR. Lançado no Japão em 1992, o eritriol vem sendo utilizado em chá enlatado, bebidas para esportistas, açúcares de mesa e diferentes tipos de chicletes, balas e chocolates (Tuley, 1997). Além de ser de baixa caloria e não cariogênico, o eritriol apresenta propriedade refrescante na boca, grande vantagem para os produtos com sabor de menta.

Shinsato (1996) descreve o uso de Hidrolisado de Amido Hidrogenado (HSH) na produção de balas a base de xarope de maltitol. O HSH pode ser cozido em temperaturas inferiores com viscosidade maior, facilitando a manipulação do produto. O uso de HSH aumenta a firmeza das balas.

2.4. USOS NÃO ALIMENTARES

Além do consumo em alimentos, grande quantidade de amido é destinado a empresas não alimentares, tais como indústrias papeleiras, têxteis, farmacêuticas, etc.

2.4.1. A INDÚSTRIA PAPELEIRA

Quimicamente, o amido e a celulose da massa de papel são semelhantes, pois os dois são polímeros de glicose. O amido, nativo ou modificado, é utilizado em proporções diferentes em função do tipo de papel, mas também em função dos processos de fabricação. O amido e seus derivados utilizados na indústria papeleira, têm como funções principais:

- Melhorar as propriedades físicas do papel, tais como a resistência à tração, a resistência superficial e às dobras duplas;
- Auxiliar na refinação;
- Melhorar a lisura e a rigidez;
- Aumentar a resistência à penetração de líquidos;
- Evitar a formação de pó.

Além de melhorar o produto final, o amido contribui também para a melhoria da retenção das fibras e a drenagem do sistema de produção. A forma de atuação e o benefício acarretado variam em função do tipo de amido e da forma como ele é aplicado. A quantidade de amido utilizada pelas indústrias de papel cresceu significativamente na última década. Este aumento deve-se às modificações, principalmente tecnológicas, que ocorreram neste período. São elas:

- Substituição de fibras por cargas minerais (aumento do nível de carga). Esta modificação acarreta diminuição da resistência do papel. Para compensação, se faz necessária a adição de agente de resistência a seco;
- Aumento da velocidade das máquinas;
- Aumento do uso de matéria-prima reciclada (fibras) e de alto rendimento.

Aumenta cada vez mais a procura por produtos que estejam ligados à preservação da natureza, impulsionada por consumidores exigentes. Isto obriga as indústrias a adequarem-se às novas necessidades do mercado, agindo inclusive como fator determinante de compra.

O amido utilizado pode ou não sofrer processo de modificação, visando ajustar suas propriedades para adequá-las às necessidades tecnológicas exigidas. As razões que levaram a adoção de amidos modificados são principalmente:

- Diminuir a viscosidade das dispersões coloidais;
- Aumentar a estabilidade destas dispersões;
- Introduzir grupos químicos funcionais às moléculas do amido.

O amido é aplicado em três segmentos principais do processo de fabricação dos papéis: na máquina de papel (na massa do papel), na prensa de colagem e como aplicadores de tinta *couché*, *on-machine* ou *off-machine* (acamamento).Para cada segmento específico, são utilizados tipos diferentes de amido em função das propriedades existentes e das funções desejadas.

- Parte úmida (*wet end*): nesta etapa são utilizados amidos catiônicos e anfóteros, que desempenham funções importantes na fabricação de papel. Proporcionam melhorias relacionadas com as propriedades de rigidez, lisura, resistências (interna e superficial), e ajudam a equilibrar o balanço de cargas elétricas na parte úmida da máquina, devido às suas cargas elétricas positivas. Até o surgimento dos amidos catiônicos, em 1957, utilizava-se apenas amido nativo nesta etapa, o que gerava freqüentes problemas. Como este tipo de amido apresenta estrutura molecular e carga iônica similares à celulose, as ligações amido-fibra-amido formadas são muito fracas, pois constituem-se em pontes de hidrogênio extremamente sensíveis, que se rompem durante a preparação da massa. Como conseqüências diretas desta baixa afinidade obtinha-se:

- Taxa de retenção muito baixa, exigindo a utilização de altas taxas de aplicação do amido (30 a 60 Kg / t de fibra) para compensar as perdas na água;
- Cargas elevadas de DBO nos efluentes das fábricas;
- Perdas de rendimento, devido ao acúmulo de finos da massa que passavam a depositar no sistema da máquina de papel.

Com o advento de amidos modificados conseguiu-se superar essas dificuldades e melhorar o rendimento das fábricas. Os principais benefícios obtidos com esses tipos de amidos foram:

- Melhorar a retenção de fibras, finos e cinzas;
- Aumentar a resistência interna e superficial;
- Melhorar a colagem interna das folhas;
- Melhorar a formação da folha;
- Diminuir o consumo de aditivos;

- Aumentar o rendimento e produtividade;
- Auxiliar a drenagem;
- Reduzir a porosidade.

- Amido na prensa de colagem (*spraying*): a utilização do amido em prensas de colagem tem como objetivos melhorar a resistência física, a característica de impressão dos papéis e as propriedades estéticas em geral. Nesta etapa são mais utilizados os amidos modificados através de conversões (oxidativas, via enzimática ou térmica). Tais modificações se fazem necessárias para facilitar o uso dos amidos, dificultado pela alta viscosidade e baixa estabilidade que lhe são próprias. Devido à dificuldade de controle destes processos de modificação, as indústrias utilizadoras compram o amido modificado, que pode ser classificado em dois grupos, de acordo com a espécie de transformação sofrida:

* Amidos com baixa viscosidade: convertidos via ácida ou oxidativa;
* Amidos estabilizados: éteres, ésteres, acetatos, etc., resultantes da ligação de radicais.

- Amido nos produtos de acamamento (*size press* e *coating*): o acamamento consiste em depositar sobre o papel um revestimento que permite esconder as irregularidades da superfície e substituir a macroporosidade natural do papel, com efeito de mata-borrão, por uma microporosidade artificial que propicia a escritura e a impressão. Mesmo com preço inferior e qualidades ideais para fixar corantes, o amido sofre cada vez mais a concorrência do látex, cujas características são melhor adaptadas ao trabalho das máquinas papeleiras atuais, nas quais a velocidade da folha em fabricação é muito grande. O revestimento é constituído de matérias minerais. A coesão entre essas matérias e o suporte celulósico é realizada através de um adesivo, constituído de amido ou de caseína. Muitas vezes esse adesivo é constituído de uma mistura desses dois ingredientes, acrescido de látex de borracha. Uma vantagem do amido em relação a produtos sintéticos é de não apresentar migração, ao contrário dos ligantes de látex, o que permite uma aplicação mais uniforme, devida à maior retenção de água. Os derivados de amido beneficiam-se também de uma alta biodegradabilidade. Nesta aplicação são mais utilizados amidos de baixa viscosidade, tais como amidos oxidados, oxidados eterificados, monoamidos de fosfato, etc.

No caso do *size press*, a camada de revestimento é menor que para o *coating*, onde são também acrescentados pequenos pigmentos para corrigir todas as irregularidades do papel. O *size press* serve para a produção dos papéis de escre-

ver, tipo xerox, enquanto o *coating* permite a obtenção de papéis finos *couché*, do tipo usados em revistas e edições de arte. Na Europa, a produçao anual de papel em 1997 foi de 15 milhões de toneladas, das quais 4,5 milhões na forma de papel *couche*[3]. No caso do papel *couché* o revestimento de aditivos representa 50% do peso do papel, contra outros 50% para celulose.

O problema da utilização de amido está na poluição das águas residuárias. O tratamento da água exige instalações caras, que podem ser eliminadas caso utilizados amidos com alto poder de retenção, tais como os amidos catiônicos. O emprego desses amidos leva a uma diminuição das taxas de incorporação de amido nos papéis. Informações da SAPPI, na Holanda, estabelecem a lista das principais vantagens e desvantagens do amido no papel (Tabela 2.7).

TABELA 2.7.
Vantagens e desvantagens do uso do amido na produção de papel.

Vantagens	Desvantagens
• Disponibilidade	• Manipulação (necessidade de aquecer o amido)
• Nível e estabilidade de preço	• Poluição
• Poder ligante	• Conteúdo em matéria seca (possibilidade de obter soluções com até 30% de sólidos, contra 50% para latex)
• Retenção de água	• Opacidade
• Modificador de reologia	• Formação de bolhas na superfície do papel
• Firmeza	• Mais sujeito a permitir a migração dos pigmentos coloridos
• Comportamento em relação a tinta e água	• Mais sujeito a trincas na superfície da folha
• Não formação de aglomerados no papel reciclado[4]	• Pontos falhos
• Bom suporte para as partículas usadas para dar brilho	

Fonte: Informações pessoais da SAPPI (1998).

Os índices técnicos de uso de amido no papel dependem da relação de preço entre a celulose e o amido, assim como da relação entre os preços de amido e de látex, substituto do amido. Alguns dos índices mais comuns são[5]:

[3] - Informações pessoais da unidade holandesa de produção de papeis finos da empresa Sul-africana SAPPI.

[4] Na unidade holandesa de Maastricht da SAPPI, 20% do papel é reciclado. Na reciclagem, o látex forma aglomerados, o que não é o caso do amido. A SAPPI possui 25% do mercado de papel *couché* dos países desenvolvidos.

- **Produção do papel**: índices de utilização de 3 a 15 Kg de amido por tonelada de papel, principalmente na forma de amido catiônico, mas com uso de amidos nativos e de anfóteros no Brasil.
- **Tratamentos de superfície do papel:** utilização de amidos modificados diversos, como dextrinas, amidos oxidados, etc.

⇒ *Para Copy Paper*: 25 - 50 Kg amido / tonelada de papel tipo 80 g/m²;

⇒ *Para papel High Quality Print*: 10 Kg / tonelada de papel tipo 80 g/m²;

⇒ *Revestimento (Coating) sobre papel tipo 50 g/m²*: 10-20 g amido / m² de revestimento, seja 8-16 Kg / t. É utilizado em papel para revistas, catálogos, etc.

⇒ *Para pigmentação no papel*: 4 - 16 Kg amido / tonelada de papel de 50 g/m². É utilizado para papel de revistas.

A indústria de papel ondulado utiliza também grandes quantidades de amido. Dos aditivos possíveis, o amido é aquele com menor poder ligante, o que explica sua substituição por látex. Essa substituição depende principalmente da diferença de preço entre o amido e o látex. O amido é ainda um dos principais aditivos das indústrias de papel. Dados da SAPPI, baseado em informações da CERESTAR, indicam um consumo de 1,4 milhões de toneladas de amido em 1996. Dessa quantidade, 42% era produzida a partir de fécula de batata, 38% de amido de milho, 19% de trigo e 1% de outros amidos. Apesar da fécula de batata ser considerada de melhor qualidade, o seu preço maior favorece a substituição por amidos de cereais. A maior parte do amido é utilizada no acamamento, com 67% no *size-press* e 12% no *coating*. A adição de amido na massa do papel corresponde em 16% do amido usado neste setor, enquanto que a adição na prensa de colagem representa apenas 5% deste amido. Dois terços do amido consumido na Europa pela indústria de papel é na forma de amido nativo.

Utilizando um novo processo de precipitação e de torção, o amido pode ser transformado em um tipo de estrutura fibrosa. Em temperaturas inferiores a 50°C essas fibras possuem uma baixa solubilidade na água, mas perdem sua morfologia em temperaturas superiores a 50°C. O comprimento dessas fibras é maior que o tamanho normal dos grânulos de amido. Essa característica permite a retenção mecânica das fibras de amido na folha de papel.

---

[5]- Informações cedidas pela CERESTAR da Bélgica.

2.4.2. AS COLAS

As dextrinas são usadas como adesivos na fabricação de papelão ondulado e embalagens de papel. É também possível utilizar o amido pré-gelatinizado na produção de envelopes com fechos adesivos e caixas de papel (forro).

Sem concorrente no emprego em papéis para ondulados, os derivados de amido são cada vez mais substituídos por compostos sintéticos nos outros tipos de cola. Nas indústrias papeleiras, os amidos nativos ou modificados, como as dextrinas, são utilizados em vários setores por suas propriedades adesivas: papéis para parede, etiquetas, fitas adesivas e papéis gomados. Os amidos podem ser usados como adesivos para superfícies onde as duas partes são constituídas de papel ou de papelão, ou uma de papel e a outra de metal ou de vidro. O bórax é usado para modificar alguns tipos de amido para aumentar a viscosidade, a estabilidade e a coesão da pasta.

2.4.3. AS INDÚSTRIAS QUÍMICAS

A utilização de amido por essas indústrias representa entre 8 e 10% da produção européia. Tomando como exemplo a indústria química alemã, a matéria-prima é dividida entre 68 % de petróleo, 14 % de gás, 8 % de carvão mineral e 10 % de matérias-primas renováveis, tais como amidos, açúcares, óleos vegetais e gorduras.

2.4.3.1. RESINAS E PLÁSTICOS

Uma aplicação recente do amido é o uso como embalagem. Nos países desenvolvidos, a conscientização ambiental do consumidor estimulou a introdução de produtos biodegradáveis baseados em matérias-primas renováveis. Até agora, existem apenas três aplicações diferentes do amido para produção de embalagens:

- Amido utilizado como agente de enchimento em polímeros sintéticos;
- Amido misturado com polímeros sintéticos;
- Amido misturado com polióis para formar uma massa termoplástica amorfa.

O grau de biodegradabilidade dos produtos aumenta do primeiro para o ter-

ceiro. O modo mais simples de utilizar o amido para produção de plásticos é como agente de enchimento em polímeros sintéticos. Neste caso, o amido permanece na forma de conglomerados independentes, presos entre os conglomerados de polímeros sintéticos. A vantagem desse produto é o aumento da espessura das embalagens produzidas e o baixo custo do amido. No entanto, o amido é preso em uma estrutura sintética, não biodegradável. O grau de biodegradabilidade deste produto depende da acessibilidade do amido por microorganismos. Mesmo no caso de uma boa degradação do amido, a parte sintética da embalagem permanece e demora muito tempo antes de ser degradada. Para aumentar a biodegradabilidade, a redução da fase plástica é necessária. Essa redução pode ser obtida de dois modos:

- Fisicamente, por aplicação de grandes forças de cisalhamento combinadas com uma diminuição da tensão entre as fases do polímero sintético e do amido, levando a mistura homogênea do produto. O amido forma uma fase semi-contínua que o torna acessível a ação de microrganismos. Depois da degradação do amido, o produto fica tão poroso que o polímero sintético pode também ser facilmente degradado.
- Por ligações químicas, onde se obtém blocos de co-polímeros formados de amido e de um polímero sintético. Como no caso precedente, o produto é facilmente biodegradável.

A terceira categoria de plásticos biodegradáveis consiste na mistura de amido com polióis, tais como o glicerol ou sorbitol. Ao contrário dos outros produtos, nenhum polímero sintético é adicionado. A mistura forma uma massa amorfa que pode ser transformada em filmes "plásticos", folhas e bandejas. O poliol serve de lubrificante interno para as moléculas de amido e previne a retrogradação. Esse produto é totalmente biodegradável, pois nenhum produto sintético é adicionado.

2.4.3.2. FÁRMACOS - SAÚDE

Como substrato de fermentação, os hidrolisados de amido ou seus derivados conduzem a numerosos princípios ativos tais como antibióticos (penicilina, etc.), vitaminas (A,B,C), hormônios (insulina, etc.), vacinas, compostos anticancerígenos (interferon, etc.), soluções para diálise, próteses biocompatíveis e bioabsorvíveis (biopolímeros). Anidridos de glicose são utilizados como solu-

ções intravenosas. O amido e seus derivados também podem ser diretamente utilizados pela indústria farmacêutica, com as seguintes funções:

- Excipiente, ligante, confecção de drágeas para apresentação do remédio. Monoidrato de glicose, glicose e maltodextrina são produtos utilizados como excipientes para a produção de comprimidos;
- Princípio ativo (sorbitol) ou matéria prima para a sua fabricação (todas as formas de glicose);
- Substituto dos tecidos do tipo soro sangüíneo, como o éter de amido;
- Gel hidratante em superfície de eletrodos, com taxa de incorporação de amido superior a 30% do peso final do produto.

Um grande progresso em farmacologia consiste na difusão controlada de remédio no organismo por encapsulação ou complexação da matéria ativa. Derivados do amido são utilizados e dentre desses a ciclodextrina tem futuro promissor, devido a sua estrutura em anel.

2.4.3.3. HIGIENE

Por enxerto é possível obter amidos super-absorventes, alguns que retêm até 100 vezes o próprio peso de água. Existem produtos concorrentes produzidos por síntese, mas o amido enxertado é o mais utilizado por seu custo inferior e sua não toxicidade. O mercado de super-absorventes cresce rapidamente, na forma de fraldas para bebês, substitutos do talco em caso de alergia, etc. O sorbitol é também muito utilizado como umectante nas pastas de dente e produtos cosméticos. O amido pode ser utilizado como espessante de xampus e compor talcos anti-sépticos para pés.

2.4.3.4. OS DETERGENTES

Os produtos de fermentação são utilizados na elaboração de detergentes, como agentes anti-calcário. Nesse caso, os ácidos cítricos e glucônico complexam os íons em suspensão na água de lavagem. As enzimas proteases e lipases degradam as manchas protéicas e gordurosas. Os pré-gelatinizados são também utilizados como aditivos para emulsões. As futuras gerações de detergentes terão que preencher os seguintes critérios:

- Ser baratos;
- Processo de fabricação eficiente e limpo;
- Produto baseado em recursos renováveis;
- Produto biodegradável, não alergênico e não (eco)tóxico.

Em 1993, Koch et al. indicavam que entre 50 e 75% de todos os componentes dos detergentes podiam ser substituídos por derivados de carboidratos.

2.4.3.5. DESPOLUIÇÃO

Os íons metálicos em solução podem se fixar aos amidos reticulados ou ácidos, para purificar os efluentes.

2.4.3.6. AS TINTAS

Nas tintas, os amidos e seus derivados são aditivos freqüentes, como geleificantes ou estabilizadores de emulsão. O amido é mais barato em relação aos substitutos da petroquímica. Os principais amidos e derivados utilizados são os hidrolisados tais como o xarope de glicose, a dextrose cristalizada e os amidos oxidados. A dextrina também pode ser utilizada nas pastas.

2.4.3.7. AGROQUÍMICA

Como ligante, o amido intervém na composição de adubo. Os amidos modificados permitem a liberação controlada dos produtos fitossanitários. O produto, liberado progressivamente, fica ativo mais tempo, é mais regular e as dosagens podem ser reduzidas. A utilização de ciclodextrinas na aplicação de herbicidas e inseticidas pode permitir a liberação lenta dos agentes ativos, em ação mais longa e melhor distribuída no tempo. A impregnação das sementes ou os condicionadores de solos na agricultura apresenta um potencial interessante para os amidos reticulados com alto poder de retenção de água. Observa-se o desenvolvimento recente de biopesticidas microbianos por fermentação da glicose. Esses biopesticidas têm por vantagem serem muito específicos e biodegradáveis.

2.4.3.8. PRODUÇÃO DE ENZIMAS

Na produção de enzimas, o amido é utilizado, após hidrólise, no preparo de meios de fermentação. No Brasil, em função do baixo custo da sacarose, o amido é pouco utilizado. A maior indústria produtora de enzimas no Brasil chegou a utilizar 150 toneladas por mês de amido, mas substituiu a maior parte desse consumo por sacarose.

2.4.4. A INDÚSTRIA TÊXTIL

É possível definir quatro utilizações principais do amido na indústria têxtil:

- Reforçar os fios da cadeia e melhorar a resistência à abrasão durante a tecelagem;
- Fixar as cores e impedir a difusão no tecido durante a impressão dos motivos;
- Servir de ingredientes nos produtos que dão brilho e de polimento dos tecidos;
- Conferir aos tecidos a textura necessária para automatização do corte e união das peças das vestimentas.

Diferentes tipos de amido são utilizados em função do preço, tipo de fio, máquinas utilizadas e qualidade final desejada. Na Europa a fécula de batata domina esse mercado. As indústrias têxteis utilizam principalmente amidos nativos e dextrinas. O amido nativo assegura o bom êxito da engomagem dos fios, graças à resistência que lhes confere. As dextrinas, além da engomagem, são utilizadas no acabamento e como agentes fixadores de tintas e corantes na estamparia. Os amidos pré-gelatinizados podem também ser utilizados no acabamento dos tecidos.

Em 1994, a indústria têxtil não era um mercado relevante para as indústrias de amido européias (Leygue, 1994). No passado a indústria têxtil consumia uma grande quantidade de amido, mas em 1994, na União Européia, esse consumo reduziu-se a 8.000 toneladas. A crise do setor, a progressão das fibras sintéticas, a competição com produtos derivados da celulose, provocaram a queda do consumo nessa área. Todavia, parte da produção européia de amido é sempre comercializada para indústrias têxteis de países em desenvolvimento. Os derivados de amido beneficiam-se de uma maior biodegradabilidade e de taxas me-

nores de poluição em relação aos substitutos sintéticos, fatores muito importantes nos países europeus e norte americanos.

A fécula de mandioca, como a de batata, tem a vantagem de ser mais transparente que o amido de milho, propriedade importante para o setor têxtil. Uma apresentação realizada por uma fecularia brasileira em Congresso Internacional de Têxtil na Alemanha, enumera as vantagens do uso de derivados de mandioca no processo de engomagem do fio. Os amidos modificados citados são principalmente os eterificados e os carboxilados, sendo também abordados os amidos oxidados e esterificados. Esses produtos, quando produzidos a partir de mandioca, são mais transparentes, têm alta viscosidade e forte adesão aos fios, vantagens competitivas em relação aos derivados de milho.

2.4.5. OUTROS USOS

- Engomagem de roupa: são constituídos de goma, amido e solventes.
- Metalurgia: A função ligante do amido pode ser utilizada na produção de moldes para fundição, assim como agente desmoldante das peças. O amido pré-gelatinizado é empregado pelas fundições, como elemento aglomerante, para fazer os machos e moldes de areia em que se fundem peças de metal, como as cabeças de cilindros para motores de aviões e peças de motores de automóveis, por exemplo.
- Mineração: Em mineração o amido permite a separação seletiva dos minerais, como ferro, alumínio, potássio, atuando como floculante ligante. Quanto maior a percentagem de amilopectina, melhor a separação dos minerais, fato que favorece a fécula de mandioca, que contém teores de amilopectina superiores ao amido de milho. O custo dessa matéria prima é muito importante, o que explica o uso de fubá de milho e de farelo de mandioca, produtos de altos teores de amido, mas com presença de fibras. Em 1995, o consumo total no Brasil, para o setor de mineração era estimado em 8.320 toneladas por ano[6]. Esse uso distribuía-se do seguinte modo: 6.000 toneladas na indústria de fosfato e 2.320 nas indústrias de minério de ferro. No caso da floculação do alumínio, é necessário o uso de amido. Esse mercado utilizava cerca de 10.000 toneladas de amido em 1995.

6- Informação pessoal de A. CHAVES, Prof. Titular Escola Politécnica / USP e especialista da área.

Além da floculação do alumínio, o principal uso de amido em mineração é destinado a aglomeração dos minerais em pellets. Em 1996 se consumiu entre 35 e 40.000 toneladas de amido para minerais de ferro e entre 10 e 12.000 toneladas para fosfato.

Outro exemplo do uso de amido em mineração é aquele da apatita utilizada na indústria de fertilizantes, ou na fabricação de cimento. Utilizam-se 50 kg de amido pré-gelatinizado com soda cáustica a pH de 10,3 por tonelada de mineral. O amido serve também de aditivo no carvão (pré-gelatinizado) ou de aglomerante das poeiras de carvão em briquetes deixando limpos as mãos e os pulmões do usuário. Esse produto é descrito por Leible (1996) como um dos grandes mercados para amido na Alemanha no início do novo milênio. O autor estima que na Alemanha a produção poderia passar de quantidades insignificantes em 1992 para até 300.000 toneladas em 2005. O uso de amido, em substituição ao betume, reduz os resíduos na poeira de carvão, as emanações de monóxido de carbono e de óxido de nitrogênio. Em conseqüência, as emanações de SO_2 e CO poderão ser reduzidas (Leible, 1996). O uso depende do diferencial de preço entre o betume e o amido. Leible relata percentagens de uso de 2 a 5% de amido.

- Indústria de construção: Os xaropes de glicose podem atuar como reguladores da secagem em concreto e tijolos. Os amidos agem como ligante entre matéria mineral e fibras em placas de gesso, pisos isolantes de som, etc. O ácido glucônico é utilizado como anti-congelante e agente de retardamento da secagem do concreto. Os produtos amiláceos podem ser empregados como aditivos nos materiais de construção (pré-gelatinizado como aditivo em argilas especiais). Amidos e xarope de glicose melhoram também a resistência dos materiais refratários. O amido pode ser empregado como agente plastificador (3%) em massa de caolim ou em massa para tijolos.
- Outros: Existem outros usos para o amido, de mercados limitados mas que podem constituir-se em nichos interessantes para empresas menores. Alguns desses mercados são as indústrias de explosivos, que utilizam amido nativo, as indústrias de fumo (cigarros e charutos), com amidos modificados e hidrolisados (xaropes utilizados como umectante), as indústrias de petróleo (*drilling*) e perfuração de poços, com o uso de dextrinas e de pré-gelatinizados. Os diferentes xaropes podem também ser utilizados em curtume como amaciante de couro. As indústrias de perfuração de poços compraram entre 6 e 7.000 toneladas de amido de milho em 1996.

Capítulo 3

Biossíntese de Amido

3.1. INTRODUÇÃO

O amido é o produto final do processo fotossintético e reserva de carbono das plantas. Sua formação ocorre devido a atividade combinatória de algumas enzimas, tanto nas organelas fotossinteticamente ativas, onde o amido é reserva temporária, quanto nos amiloplastos de órgãos de reserva.

Há casos em que apenas um grânulo de amido é formado dentro de um plastídeo, sendo chamado grânulo simples, como é o caso da batata, trigo, centeio, castanha, ervilha, banana, feijão e outros. Em milho, muitos grãos de amido podem, originalmente, ser formados em um só plastídeo, mas após divisão, cada plastídeo irmão recebe um grânulo constituindo-se também em grânulos simples.

Quando dois ou mais grânulos de amido se formam juntos em um plastídeo, constituem um grânulo de amido composto. Em arroz, muitos grânulos são formados em um único plastídeo. No princípio eles são arredondados, depois tornam-se angulares, separados por estreita faixa de estroma. Outros exemplos de grânulos compostos de amido são avelã, mandioca, batata-doce e sagú. Quando dois ou mais grânulos de amido, inicialmente simples, tornam-se unidos por deposição de camadas comuns, o grânulo é denominado semi-composto.

Outro elemento diferenciador do amido é a dimensão dos grânulos, que varia em média de 4 até 70mm. Os de batata são os maiores e os de arroz os menores. Mas o tamanho dos grânulos varia também com a idade. Assim grânulos da mesma planta podem apresentar diâmetros diferentes. A fécula de mandioca, uma vez purificada e examinada ao microscópio, apresenta grânulos de diâmetros que variam de 8 a 22μm.

De um modo geral os grânulos de amido têm sua estrutura e propriedades funcionais alteradas durante o desenvolvimento da planta. Em batatas e em vários cereais estudados algumas destas variações seguem padrão definido. Provavelmente, as enzimas envolvidas no processo biossintético apresentam também alterações regulares em suas atividades (Banks & Greenwood, 1975). O

grânulo de amido não é uma entidade bioquímica estática, sendo observadas alterações drásticas durante o amadurecimento de diversas plantas. As alterações mais significativas que ocorrem com a variação da idade de plantas de batata e diversos cereais são no teor de amido. Observam-se também alterações profundas no tamanho dos grânulos, freqüentemente acompanhadas por alterações na morfologia dos mesmos, assim como na temperatura de gelatinização média e modificações no teor de amilose aparente (Greenwood, 1976).

Observações de grande variação nas características físico-químicas de grânulos de amido têm sido constatadas, não só em plantas de diferentes espécies, como também em cultivares diferentes de uma mesma espécie, como ocorre em mandioca. Tais variações podem ser decorrentes também das condições climáticas, genética e atividade diferenciada das enzimas envolvidas na rota metabólica de síntese de amido. A ausência de atividade de uma ou mais enzimas envolvidas na síntese do amido pode resultar em grânulos com diferentes características. Essa alteração de atividade de enzimas pode ocorrer naturalmente originando mutantes ou ser induzida geralmente para atender a uma exigência de mercado. As características dos grânulos de amido podem ser também decorrentes da idade da planta (Sarmento, 1997) e do próprio desenvolvimento do órgão de reserva (Daiuto, 2000).

A necessidade de características diferenciadas do amido para os diversos usos na indústria leva a modificações químicas no mesmo. A aplicação de substâncias químicas é limitada por lei, mas existe a possibilidade de modificações na rota de síntese de amido resultando em grânulos de amido com características desejáveis do ponto de vista industrial. Além disso, existem cultivares de mandioca (mutantes) com atividade enzimática diferente da normal que resulta em características úteis tecnologicamente (Carvalho et al., 2000).

Há falta de conhecimento sobre a variabilidade funcional dos amidos naturais o que tem se constituído em uma grande limitação na sua utilização pela indústria de alimentos. Assumindo-se que as propriedades do amido são determinadas pela estrutura, pode-se considerar que as estruturas químicas e moleculares dos polímeros de amido, a quantidade e estrutura dos outros constituintes, tais como lipídios e a ultra estrutura do grânulo, diferem de planta para planta e provavelmente em função do órgão de síntese na planta (BeMiller, 1997).

O domínio do conhecimento em relação a formação dos grânulos de amido pelas enzimas envolvidas na rota metabólica de seus polímeros e a melhor compreensão da estrutura do amido tornam-se necessárias a fim de adequar o uso de cada tipo de amido e até promover modificações genéticas desejáveis, contor-

nando a restrição do uso de produtos químicos para alteração da estrutura do grânulo de amido.

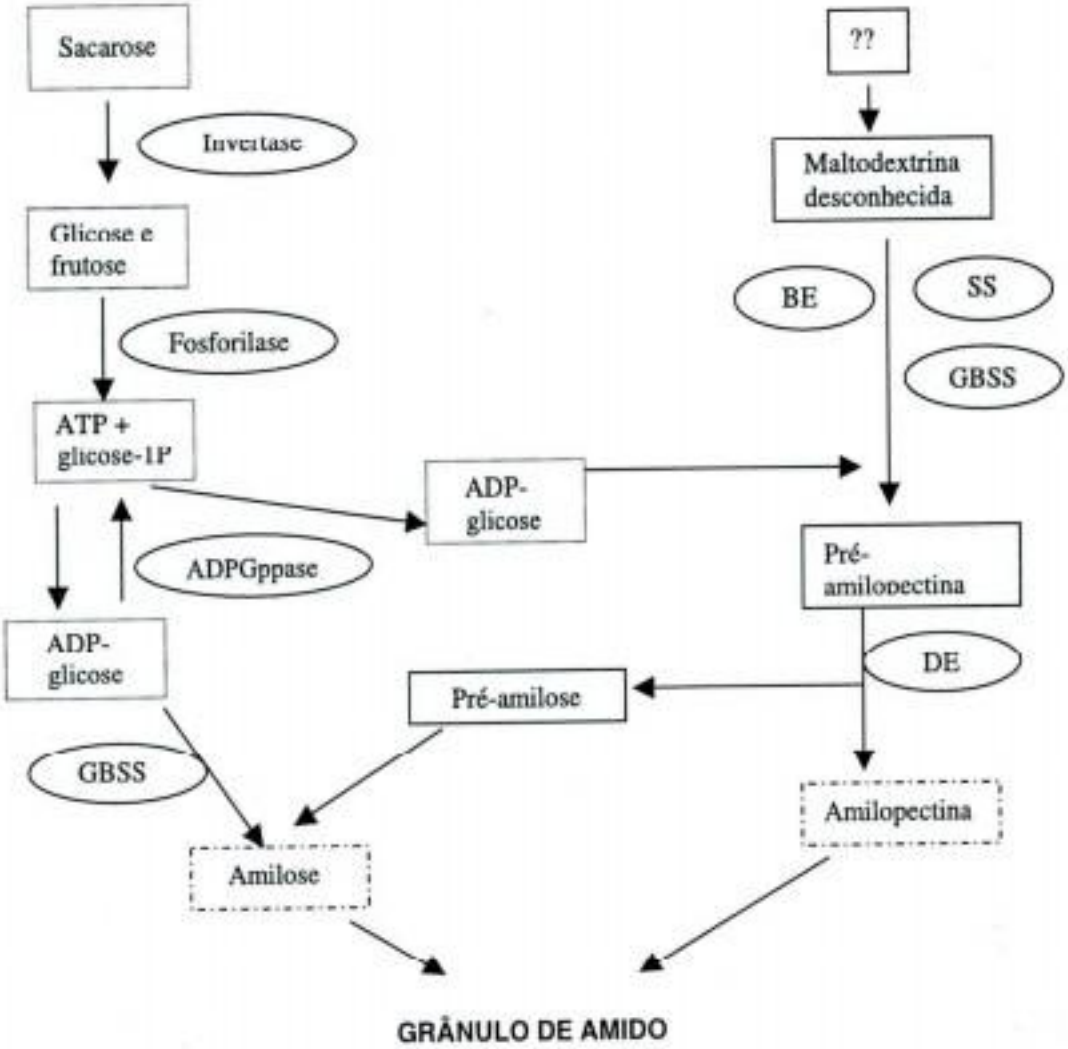
3.2. ENZIMAS DE SÍNTESE DO AMIDO

A biossíntese do amido ocorre no interior dos cloroplastos e amiloplastos onde estão localizadas enzimas que catalisam a síntese de polímeros, utilizando como material básico a glicose produzida na fotossíntese (Galliard & Bowler, 1987).

A formação do amido pode ser dividida em três etapas (Müller-Röber & Kobmann, 1994). A primeira resulta em glicose-1-fosfato nos plastídeos, a segunda a conversão de glicose-1-fostato para adenosina difosfato glicose (ADPG), catalisada pela enzima adenosina difosfato glicose pirofosforilase (ADPGppase; EC 2.7.7.27) e por fim as reações enzimáticas de conversão ADPG para cadeias de glucana (amilopectina e amilose). A Figura 3.1 representa esquematicamente os caminhos que levam à formação de grânulos de amido nas folhas e em tecidos de armazenamento. A biossíntese do amido na maioria da plantas é possível por múltiplos caminhos, envolvendo efeitos de regulação alostérica de atividades enzimáticas. O produto final é o amido acumulado nos cloroplastos de folhas e amiloplastos de tecidos de armazenamento não verdes, como os tecidos de tubérculos, raízes e sementes de cereais.

A principal enzima reguladora da biossíntese do amido é a ADPG pirofoforilase (ADPGppase) que converte glicose-1-fosfato a ADPG dentro dos plastídeos. Nas plantas a ADPGppase é uma enzima que possui subunidades sendo regulada alostericamente pelo ácido fosfoglicérico (3-PGA), que é um ativador da enzima e o fosfato inorgânico, um inibidor da mesma (Preiss, 1988; Okita et al, 1992; Stark et al., 1992; Müller-Röber & Kobmann, 1994). A estrutura do amido é estabelecida pela atividade combinatória de várias isoformas de duas enzimas (Müller-Röber & Kobmann, 1994). A primeira classe de enzimas é a sintetase do amido (SS-starch synthase; EC 2.4.1.21), que catalisa a transferência de uma unidade de glicose oriunda de ADP-glicose para uma cadeia linear de 1,4-glucana; a segunda é a enzima de ramificação (BE-branching enzyme; EC 2.4.1.18) que é uma transglicosilase que catalisa inicialmente a hidrólise de uma ligação glicosídica 1,4 de uma cadeia linear de 1,4 glucana e em seguida, transfere esta cadeia para o grupo hidroxílico do carbono 6 de uma ligação glicosídica de uma 1,4-glucana, formando um ponto 1,6 de ramificação.

As enzimas mencionadas não são suficientes para a formação do amido, porque uma sintetase do amido não é capaz de acoplar duas moléculas de ADPG. Esta enzima necessita de um iniciador, ou seja, uma molécula de glicose inicial que é usada para a adição da próxima molécula de glicose (Van Der Kamp et al., 1997). Nos organismos animais a síntese de glicogênio (cadeia altamente ramificada formada por moléculas de glicose), é iniciada por uma proteína chamada glicogenin, ligada a uma molécula de glicose (Alonso et al., 1995). Em milho doce foi isolada uma proteína com propriedade correspondente àquela de organismos animais, a amilogenin (Singh et al., 1995).



Fonte: Adaptado por Daiuto (2000) de Sivad & Preiss (1998) e Smith (1999)

FIGURA 3.1.
Representação das vias que levam à síntese de amido em órgãos de reserva. Os balões representam: retângulo pontilhado – substrato das reações, elipse – enzimas, retângulos inteiros – produtos intermediários na formação da amilose ou amilopectina, retângulo traço-ponto – produto das reações.

3.2.1. ADENOSINA DIFOSFATO GLICOSE PIROFOSFORILASE (ADPGPPASE)

A hipótese de que a ADPGppase é uma das principais enzimas de controle da síntese de amido tem sido confirmada por análises de plantas transgênicas ou mutantes, alterando-se sua atividade. Analisando estas plantas, observa-se que o conteúdo de amido está diretamente relacionado com o nível de atividade da ADPGppase (Neuhaus & Sitt, 1990; Müller-Röber & Kobmann, 1994; Sonnewald & Wilmitzer, 1992).

A produção de amido é também dependente da disponibilidade de carboidrato (sacarose e hexose-P) nos tecidos fonte. Em raízes de mandioca, a atividade desta enzima é superior em regiões mais jovens do tecido do órgão de reserva, onde ocorre maior quantidade de sacarose (Daiuto, 2000). Sabe-se que o controle da síntese de sacarose e amido é feito nas folhas das plantas que realizam a fotossíntese (Sonnewald & Willmitzer, 1992). O balanço entre o acúmulo do amido na folha, síntese de sacarose e sacarose exportada é em parte determinada pela exportação de triose-fosfato do cloroplasto e importação de fosfato para dentro do cloroplasto. O tecido de armazenamento também afeta indiretamente a exportação de sacarose. Plantas transgênicas expressam elevada atividade da ADPGppase em tecidos de armazenamento, apresentando aumentos compensatórios na fotossíntese e presumidamente na exportação de sacarose das folhas (Stark et al., 1992). Uma redução na disponibilidade da sacarose para a metabolização diminui a produção de amido (Zrenner et al., 1995). Tal dado indica que a disponibilidade de sacarose em tecidos de armazenamento afeta a atividade de síntese do amido.

3.2.2. SINTETASES DO AMIDO (SS)

As sintetases do amido podem ser divididas em dois grupos, baseado na sua localização. A GBSS (*granule bound starch synthase*) é sintetase acoplada ao grânulo de amido e a SSS (sintetase solúvel do amido) está localizada no estroma do amiloplasto ou cloroplasto na forma solúvel (MacDonald & Preiss, 1985). A GBSSI, uma isoforma da GBSS, possui uma seqüência de aminoácidos idêntica em batata e outras espécies. Esta enzima tem mostrado expressão em raízes de mandioca estando relacionada à síntese de amilose. A outra isoforma, a GBSSII, tem expressão maior nas folhas e menor em outros tecidos como as raízes (Salehuzaman et al., 1993).

A GBSSII se expressa nos estágios recentes de desenvolvimento diferindo da GBSSI que se expressa mais tarde. Estudos com estas isoformas em ervilha e batata têm comprovado esta hipótese (Dry et al., 1992; Edwards et al., 1995). A GBSSI pode ter controle no metabolismo do amido durante o crescimento e desenvolvimento. Estas isoformas podem produzir diferentes tipos de amilose. Enquanto a GBSSI pode estar relacionada à síntese de amilose para armazenamento, a GBSSII pode produzir um tipo de amilose que é formada e quebrada facilmente.

A isoforma de raízes de mandioca provavelmente é a GBSSI. A atividade desta enzima é maior, não só nos estádios de desenvolvimento mais avançados da planta, como também nos grânulos de amido de maior diâmetro (Daiuto, 2000).

Estudos com mutantes e plantas transgênicas esclarecem a função da GBSSI na síntese de amilose e indicam que a ausência da atividade desta resulta no acúmulo de amido sem amilose nas plantas (Shannon & Garwood, 1984), além de alterar a forma da amilopectina acumulada em *Chlamidomonas* (Delrue et al., 1992). A GBSS além de sintetizar amilose pode estar relacionada à síntese de amilopectina, hipótese que vem sendo pesquisada (Delrue et al. 1992). Com relação à função das outras SS, não se pode ter uma conclusão, principalmente pela ambigüidade das interações entre estas isoformas e as isoformas das enzimas de ramificação (BE) e seus efeitos na estrutura do amido (Shannon & Garwood, 1984; Fontaine et al., 1993; Denyer et al., 1993; MacDonald & Preiss, 1985).

Duas estratégias poderiam ser utilizadas para avaliar a atividade destas isoformas. A primeira seria o silenciamento dos genes correspondentes a estas enzimas, através da tecnologia de antisenso e plantas transgênicas e a outra, a expressão de genes heterólogos de proteínas com função equivalente em plantas transgênicas em cultivares locais. De fato, esta última estratégia utilizada com o gene da sintetase do glicogênio (enzima equivalente de *Escherichia coli*) em batata resultou em redução no conteúdo de amilose, na elevação da quantidade de amilopectina de baixo peso molecular e na redução do conteúdo total de amido (Shewmaker & Stalker, 1991).

3.2.3. ENZIMA DE RAMIFICAÇÃO (*BRANCHING ENZYME*-BE)

A atividade da BE é importante para qualidade e quantidade de amido. A ervilha enrugada com alto teor de amilose, ocorre devido a ausência de atividade-

de de uma das isoformas da BE. Consequentemente estas plantas são caracterizadas por terem menores ramificações na amilopectina, uma alta razão de amilose/amilopectina, reduzidos níveis de amido e aumento da quantidade de açúcares redutores, assim como grânulos de amido profundamente fissurados (Bhattacharya et al., 1990).

As isoformas da BE isoladas com base em cromatografia de troca iônica (Boyer & Preiss, 1981) e propriedades cinéticas (Guan & Preiss, 1993; Takeda et al., 1993), confirmam a distinção das propriedades funcionais das mesmas. A isoforma BEI, de afinidade oposta a BEII, proporciona maior taxa de ramificação com amilose do que com amilopectina. Os mutantes para a isomorfa BEII em milho e em ervilha (Shannon & Garwood, 1984) não têm apresentado aplicação porque tem teores de amido drasticamente reduzidos, além de grânulos de forma irregular e de tamanho reduzido. Por outro lado, até o momento não foi isolado mutante da isomorfa BEI. Embora vários cDNAs que codificam para BE tenham sido isolados e sequenciados (Baba et al., 1991; Kawasaki et al., 1993), os mesmos ainda não foram introduzidos em plantas como forma de estudar suas funções no estabelecimento da estrutura do amido.

3.2.4. ENZIMA DE DESRAMIFICAÇÃO (*DEBRANCHING ENZYME* – DE)

A enzima de desramificação (DE debranching enzyme) é classificada como carboidrase, hidrolisando ligações glicosídicas α(1,6) na amilopectina (Manners, 1985). Essas enzimas, que hidrolisam diretamente ligações glicosídicas α(1,6), são de duas classes: a pululanase que não pode catalisar diretamente glicogênio como substrato e a isoamilase que ataca facilmente ramificações de glicogênio, mas não as do carboidrato pululan (Nakamura et al., 1996). A enzima de desramificação das plantas superiores é a dextrinase limite ou R-enzima (Manners, 1985). A função da enzima de desramificação é a de remover cadeias externas de glucanas não organizadas, criadas pela BE, mas sem acesso a pontos de ramificação formados nas áreas organizadas como a *double-helical zone* (Smith et al., 1997). Um modelo proposto por Ball et al. (1996) sugere que a enzima DE estaria envolvida diretamente na síntese da amilopectina existindo um ciclo de síntese com ação seqüencial da SSS, BE e DE. Neste modelo a DE removeria ramificações da pré-amilopectina (formada pela SSS e BE) que entrariam no ciclo novamente para formar novo polímero. Por outro lado, outra hipótese sugere que a DE não estaria tão diretamente envolvida na síntese da

amilopectina, mas que seria suficiente para formar ramificações a SSS e BE (Zeeman et al.,1998; Smith, 1999).

3.3. ORGANIZAÇÃO DOS GRÂNULOS DE AMIDO

Após a síntese dos polímeros amilose e amilopectina, os grânulos de amido são formados. A funcionalidade do amido assim como sua organização física na estrutura granular é atribuída grandemente a estes dois polímeros (Biliaderis, 1991).

À medida que a planta produz moléculas dos polímeros, estes se depositam em camadas sucessivas ao redor de um ponto central, o hilo, para formar um grânulo compacto. Moléculas vizinhas de amilose e ramificações exteriores da amilopectina podem associar-se por pontes de hidrogênio de modo paralelo e constituir áreas cristalinas, conhecidas com o nome de micelas. As micelas mantêm a estrutura do grânulo e permitem o inchamento em água quente sem uma ruptura completa do mesmo (Linden & Lorient, 1997). Segundo os mesmos autores, a estrutura cristalina das micelas reflete a luz que incide sobre o grânulo de amido. Os grânulos de amido não hidratados (não gelatinizados) desviam o plano de luz. É o chamado fenômeno de birrefringência. Quando a orientação radial da micela é pertubada, a birrefringência desaparece.

Pontes de hidrogênio se estabelecem entre as cadeias, através de grupos hidroxila que condicionam a resistência física e a solubilidade das moléculas. As ligações permitem a formação de massas compactas que têm certo grau de cristalinidade e regularidade da estrutura espacial. Estas ligações podem ser rompidas com reativo apropriado ou aquecimento, que desse modo aumenta a solubilidade e diminui a cristalinidade (Linden & Lorient,1997).

Segundo Morrison & Karkalas (1990) a amilose e a amilopectina estão radialmente dispostas nos grânulos de amido com seus grupos redutores terminais orientados em direção ao centro ou hilo. Pequenas quantidades de proteínas, identificadas como sintetase do amido, localizam-se no interior do grânulo. As outras enzimas da síntese do amido estão na matriz proteica separadas dos grânulos pela membrana do amiloplasto. Normalmente a amilopectina e a amilose são acumuladas conjuntamente durante o desenvolvimento do grânulo, mas a porcentagem de amilose aumenta com o grau de desenvolvimento de amido de cereais e tubérculos. Há gradientes de amilose, amilopectina, lipídios e portanto de cristalinidade no sentido do hilo para a periferia, em vários tipos de grânulos

de amido de padrão de cristalinidade A (milho e trigo). Estrias causadas por alternância de zonas amorfas e cristalinas podem ser visualizadas ao microscópio em seções de grânulos parcialmente digeridas com amilases ou ácidos minerais, que preferencialmente atacam as regiões amorfas.

3.4. A MANDIOCA COMO MODELO DE ESTUDO

Alguns sistemas experimentais utilizados para estudo da biossíntese de amido envolvem milho e arroz, tubérculos de batata, ervilha, parte aérea (folhas e caules) de *Arabidopsis thaliana* e a alga *Chlamydomonas reinhardtii*. Arroz e tubérculos de batata têm sido utilizados para estudo em função da sua importância econômica, a ervilha por apresentar mutantes úteis em estudo da rota de biossíntese do amido e no caso da *Arabidopsis* por facilidade de trabalho em laborátorio (Sivad & Preiss, 1998).

A raiz de reserva de mandioca é um órgão derivado do crescimento secundário de raízes adventícias, no qual as células parenquimáticas do xilema secundário se diferenciam acumulando exclusivamente amido, fato este que torna a raiz de reserva de mandioca um modelo ideal para estudos de biossíntese de amido (Carvalho et al., 2000).

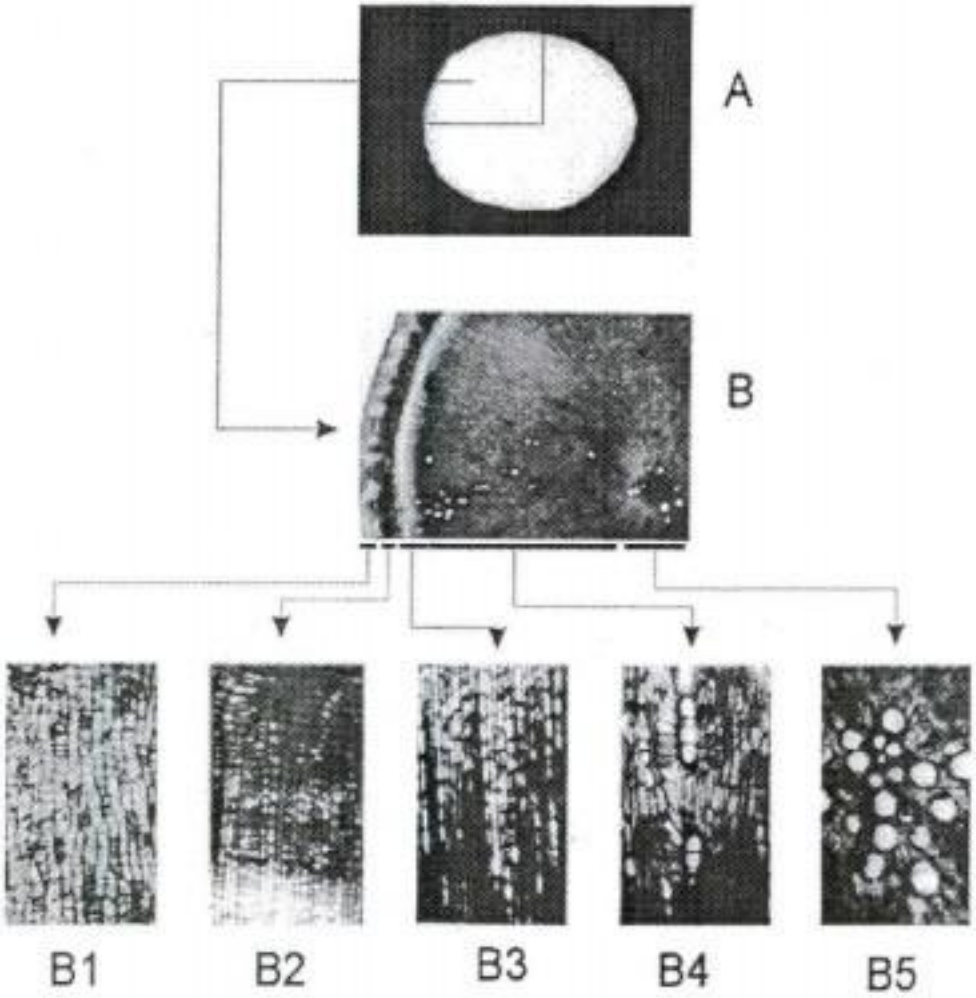
O crescimento primário da raiz é iniciado pela atividade de meristema presente no ápice da raiz onde, pelas divisões das células dessa região, se originam os sistemas de revestimento, fundamental e vascular. Na raiz adventícia de mandioca somente com crescimento primário, a diferenciação é reconhecida pelo padrão do tipo penta-arco do xilema primário. O câmbio vascular e o felogênio reorganizados a partir da diferenciação das células do periciclo, iniciam o crescimento secundário da raiz. A partir do câmbio vascular ocorre a formação do floema externamente, voltado para a periderme, e do xilema primário internamente. Observa-se que a quantidade de células parenquimáticas produzidas pelo câmbio vascular é bem maior maior que a de células condutoras (elemento de vaso), justamente, para exercer a função de acúmulo de grânulos de amido. O feloderma origina um sistema de tecido denominado periderme, que é constituído pela feloderme e suber. Após a diferenciação das estruturas de crescimento secundário, o mesmo se estabelece com uma característica de crescimento contínuo e indeterminado (Indira & Kurian,1977).

A estrutura anatômica da raiz de reserva de mandioca facilita estudos de biossíntese por permitir identificação de regiões do tecido em diferentes

estágios de desenvolvimento, enquanto que em outras culturas amiláceas a diferenciação dos tecidos quanto ao estádio de desenvolvimento é mais complexa. O grânulo de amido tem diferente velocidade de maturação do órgão de reserva e em mandioca este fato pode ser constatado. Durante o crescimento secundário da raiz existe uma região central onde o tecido é mais maduro, uma região intermediária e outra mais externa e mais jovem. Existe portanto, um gradiente de desenvolvimento na raiz de reserva de mandioca e as características físico-químicas e funcionais dos grânulos de amido variam em função deste fato (Daiuto, 2000).

Com esta base anatômica foi possível estabelecer um modelo de estudo no qual a dissecação da raiz se faz em corte transversal de 5 camadas (Figura 3.2) enriquecidas com células que compõem o tecido da raiz, a periderme (1), cambio vascular, incluindo o floema secundário (2), xilema secundário com células parenquimáticas em diferenciação (3), xilema secundário com células parenquimáticas completamente diferenciadas para acúmulo de amido (4) e finalmente o xilema primário (camada interna do cilindro central) (5) (Cabral et al., 2000).

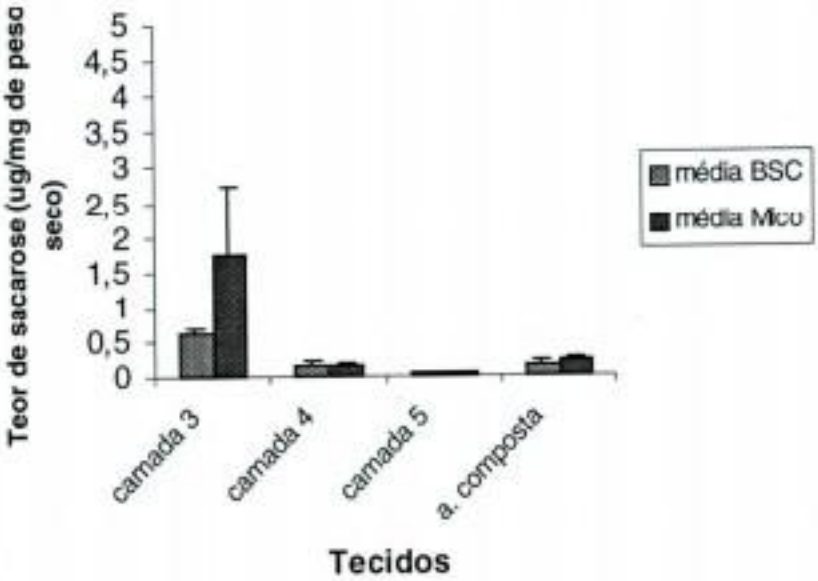
Duas cultivares de mandioca de uso industrial no Estado de São Paulo, 'Branca de Santa Catarina' e 'Mico', foram avaliadas por Daiuto (2000), utilizando o modelo de estudo proposto por Cabral et al. (2000) e uma amostra geral da raiz, denominada amostra composta (com todas as camadas) foi introduzida para comparação. O modelo de estudo permitiu elucidar o fato de que ocorrem variações nas características do amido, de acordo com o desenvolvimento da raiz de reserva. Grânulos de amido extraídos das camadas do tecido com diferentes estágios de maturidade apresentaram diferentes características físico-químicas que refletem em suas propriedades funcionais. A atividade das enzimas também variou nas camadas do tecido amostrado.



Fonte: Cabral et al. (2000).

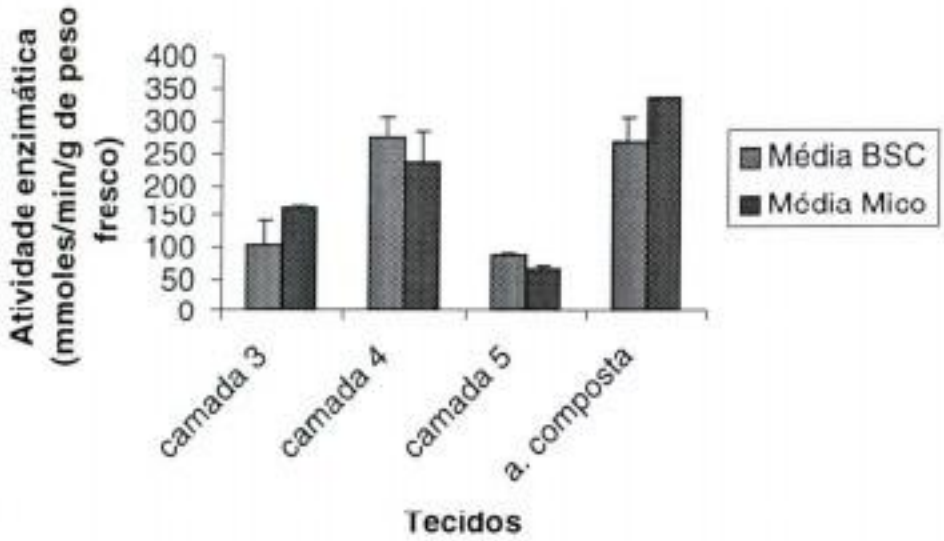
FIGURA 3.2.
Sistema de dissecação do tecido de uma raiz de mandioca representada em corte transversal (A). B1- Periderme, B2- Cambio e floema secundário, B3- xilema secundário e células de armazenamento do parênquima em estádio recente de desenvolvimento, B4- xilema secundário e células de armazenamento do parênquima completamente desenvolvido, B5- xilema primário

Na raiz de mandioca, a região central constitui a mais desenvolvida do tecido, onde se encontra um maior número de grânulos de amido maiores se comparados com a região mais jovem, na periferia da raiz. Uma atividade diferenciada das enzimas foi detectada nas regiões mais jovens ou mais maduras do tecido da raiz, que foi também relacionada com a quantidade de substrato. A região mais jovem, da periferia da raiz, apresentou atividade superior de algumas enzimas, quando comparado à regiões mais maduras, possivelmente devido ao fato de ser mais próxima do floema secundário, vaso que transporta a sacarose para todas as partes da planta. Assim, o teor de sacarose (Figura 3.3.) na região mais periférica da raíz é maior, assim como a atividade de enzimas, principalmente a ADPGppase, o que pode ser observado na Figura 3.4 (Daiuto, 2000).



Fonte: Daiuto, 2000.

FIGURA 3.3.
Teor de sacarose nas camadas do tecido amostrado de raízes de reserva de mandioca das cultivares 'Branca de Santa Catarina' e 'Mico'.

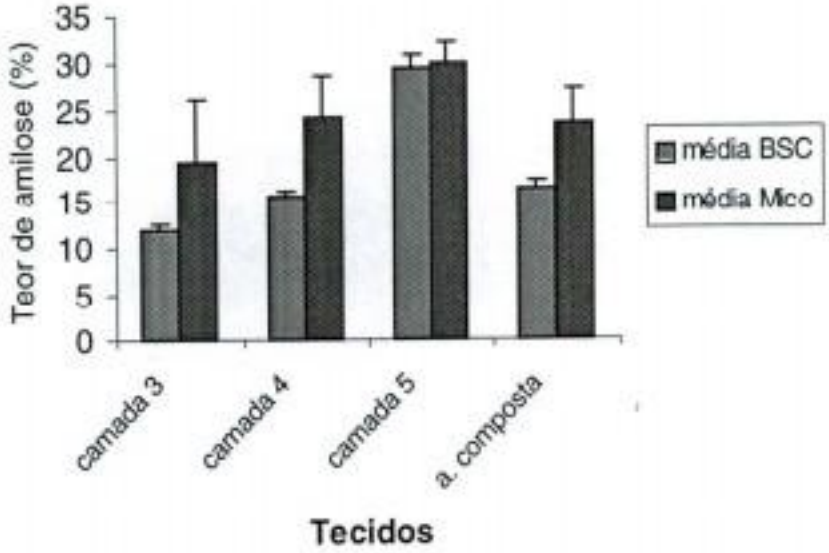


Fonte: Daiuto, 2000.

FIGURA 3.4.
Atividade enzimática da ADPGppase em camadas do tecido amostrado de raízes de reserva de mandioca das cultivares 'Branca de Santa Catarina' e 'Mico'

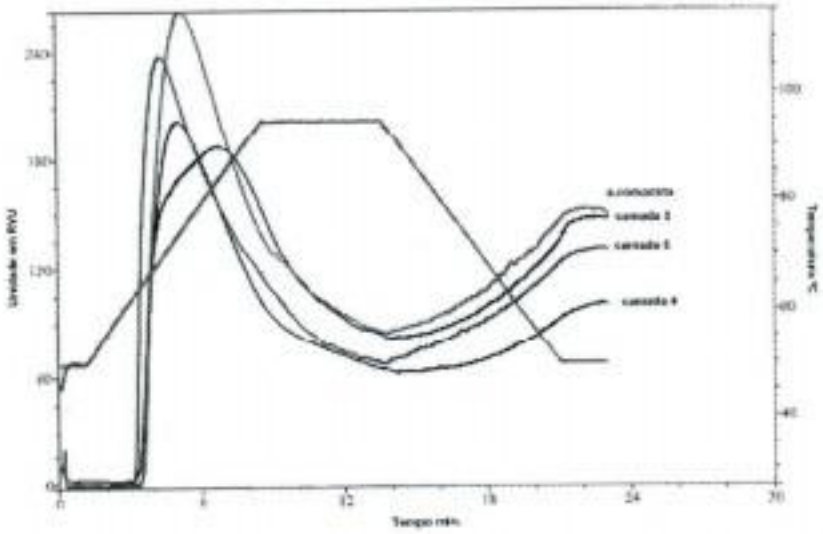
Quanto à estrutura química, os grânulos de amido de regiões do tecido da raiz com diferentes idades diferiram no teor de amilose, maior na região mais madura onde há maior número de grânulos de amido maiores (Figura 3.5). Amido de batata doce extraído de diferentes regiões da raiz, avaliados por Noda et al. (1992), apresentaram variação para tamanho dos grânulos que foram maiores na região mais interna. Já o teor de amilose não variou muito.

É nos grânulos de amido maiores que a GBSS, responsável pela síntese de amilose, também mostra atividade superior. Em conseqüência das diferentes características fisico-químicas, estes grânulos de amido possuem propriedades de pasta diferenciadas, sendo que a região mais jovem mostrou pastas com menores picos de viscosidade, maior temperatura de empastamento e maiores tendências à retrogradação (Figura 3.6) (Daiuto, 2000).



Fonte: Daiuto, 2000.

FIGURA 3.5.
Teor de amilose nas camadas do tecido amostrado de raízes de reserva de mandioca das cultivares 'Branca de Santa Catarina' e 'Mico'.



Fonte: Daiuto, 2000.

FIGURA 3.6.
Curvas de viscosidade das amostras da cultivar 'Mico'.

Outras tuberosas e cereais também devem apresentar grânulos de amido com diferentes idades devido o tecido de formação. No caso das raízes de reserva de mandioca é possível constatar esta diversidade devido a fatores já mencionados que dizem respeito à estrutura anatômica das mesmas facilitando os estudos. No entanto, a formação e estrutura de amido em outras fontes merece estudos mais detalhados.

3.5. MODIFICAÇÕES GENÉTICAS E OUTRAS CONSIDERAÇÕES

Enfoques moleculares usando a engenharia genética de plantas têm sido usados com o objetivo de interferir no caminho da síntese de amido, e elucidar como a estrutura do produto final é determinada pelas enzimas das plantas. Um conhecimento detalhado sobre as diferentes enzimas e suas regulações em nível bioquímico e genético pode levar à produção de plantas transgênicas. Modificações na atividade de diferentes enzimas de amido podem resultar em amidos não só com a proporção de amilose/amilopectina alteradas, mas também com diferentes graus de polimerização dos dois polímeros e do grau de ramificação da amilopectina (Vincken et al., 1997).

Alterações na estrutura do amido podem ser introduzidas por redução na atividade de enzimas, especialmente da BE e GBSS. A redução da atividade destas enzimas pode alterar as razões de amilose/amilopectina, assim como o grau de ramificação dessas moléculas no amido. Cultivares de mandioca com diferentes tamanhos de grânulos e composição de amido podem ser teoricamente produzidos (Munyikwa et al, 1997).

Modificações genéticas na estrutura do amido têm sido reportadas em outras plantas armazenadoras de amido. O gene da GBSSI de mandioca quando introduzido num antisenso em batata, resulta em níveis reduzidos de amido produzido e em alguns casos em amido livre de amilose (Salehuzaman et al, 1993).

Para a análise de biossíntese e obtenção de uma planta de valor comercial alguns elementos devem ser considerados, entre eles, a caracterização dos sistemas enzimáticos em nível de isoformas presentes em mandioca e culturas tropicais com propriedades especiais; clonagem e caracterização de genes alvo a serem manipulados; identificação e caracterização de promotores para dirigir a expressão específica destes genes em tecidos durante o desenvolvimento do grânulo de amido, do amiloplasto e dos órgãos de reserva em outras culturas que não a mandioca; sistemas reprodutíveis de transformação genética para

manipulação genética eficiente de qualquer rota metabólica; transformação seqüencial (Dale & Ow, 1991), para o caso da necessidade de alteração da atividade de mais de uma enzima para a obtenção de um amido desejado tecnologicamente.

A obtenção de amido natural de fontes botânicas pouco exploradas tecnologicamente ou a manipulação genética são ferramentas úteis e que devem ser bem exploradas respeitando-se a unicidade de cada amido. Estudos de estrutura de amido devem ser aprofundaddos para melhor compreensão dos aspectos de sua funcionalidade e conseqüente determinação de seu uso na indústria.

Capítulo 4

LEGISLAÇÃO SOBRE AMIDO

4.1. INTRODUÇÃO

O Brasil, a Indonésia e a Nigéria se destancam entre os maiores produtores de mandioca, mas não são esses os países que fornecem amido de mandioca no mercado internacional, em razão do grande consumo interno como alimento. Por outro lado é a Tailândia, país de baixo consumo alimentar, o maior exportador de mandioca e seus sub-produtos (Fundação CEPRO, 1976).

No mercado internacional de amido e derivados, proporcionalmente à produção, a fécula de mandioca e seus produtos eram os mais negociados (ROSENTHAL & LIMA, 1975a). Nesta época os Estados Unidos eram os maiores consumidores de fécula de mandioca destinada às indústrias de papel e caixas de papelão, que era adquirida da Tailândia, e em seguida do Brasil. Outros consumidores de fécula de mandioca, participantes do mercado internacional, eram o Canadá e alguns países da Europa Ocidental, embora em pequena escala (Fundação CEPRO 1976). Segundo Tavares (1971), além desses, deve ser considerado também o Japão. Desde então a exportação brasileira de fécula decresceu. No período de 1982 a 1985, o Brasil exportou totais anuais de 7548, 6000, 4006 e 1600 toneladas de fécula respectivamente, conforme dados fornecidos pelo CONCEX (1971). Uma das principais responsáveis por essa queda era considerada a baixa qualidade do produto. Rosenthal et al. (1976) enfatizaram a falta de padrão da fécula brasileira.

Ao longo do tempo a produção de fécula de mandioca foi se modernizando em comparação ao que era característico nos anos 70. Embora o processo de extração se tornasse mais rápido, nem assim o Brasil conseguiu tornar-se mais competitivo no mercado internacional. O mercado interno e o Sul Americano ainda são os principais nichos para o amido de mandioca.

O papel da legislação é de esclarecer, orientar e evitar fraudes. Para isso a legislação deve estar atualizada em relação ao que os consumidores necessitam, sejam eles os clientes finais ou os empresários. O Brasil é um dos países líderes da América Latina na definição dos padrões, que por sua vez serão as bases para

estabelecimento da Legislação. O Mercosul exige também normas para comercialização dos produtos amiláceos. Além deste papel normativo, não se pode esquecer que a Legislação tem atualmente um outro papel importante, que é o de estabelecer os rótulos. Os consumidores mais conscientes são capazes de ler e interpretar esses rótulos, e assim selecionar os produtos no momento da compra. Em alguns países existem rótulos indicativos, como os rótulos "brancos" alemães que indicam os produtos naturais. Por tudo isso é da máxima importância o pleno conhecimento da legislação.

Na legislação brasileira e francesa, fécula e amido são sinônimos. Na maioria dos países existe apenas uma palavra, amido, como designação geral, seguida da especificação da fonte botânica. Na legislação brasileira (Brasil, 1978) denomina-se amido a fração amilácea encontrada em órgãos aéreos como grãos e frutas e fécula, a fração amilácea de órgãos subterrâneos como raízes e tubérculos. A diferenciação não ocorre na composição química, mas sim na origem do produto e em propriedades funcionais e tecnológicas (Veiga et al., 1994). Além deste diferencial, a legislação brasileira conta com o termo polvilho, que é sinônimo de fécula de mandioca. O polvilho existe em duas formas, o polvilho azedo e o doce. Na legislação vigente, o único fator de diferenciação é a acidez, expressa como mL de soda normal (NaOH), necessários para mudança de cor do indicador fenolftaleína, de incolor para rosa.

Essa diversidade de nomenclatura mais complica a comercialização que ajuda. O produto comercial mais conhecido é o amido de milho, de forma que o consumidor menos avisado quer comprar amido. O empresário brasileiro que extrai amido de mandioca ou batata, é obrigado pela legislação, a marcar sua sacaria e embalagem com a palavra FÉCULA. Muitas vezes a dona de casa quer comprar POLVILHO, visto que é o termo mais tradicional. Como se não bastasse toda essa confusão, existem reivindicações regionais para usar a palavra POLVILHO DOCE para designar uma fécula (ou polvilho doce) artesanal, seca ao sol, o que não é regulamentado pela Legislação. Essa fécula tradicional extraída por processo lento e sujeita a fermentações se aproxima do polvilho azedo, produto cuja principal característica é a propriedades de expansão, propriedade esta que ainda não é contemplada na legislação brasileira. A expansão do polvilho azedo já foi bem estabelecida pela pesquisa, sendo inclusive alvo de patente[1]. Na origem da expansão está a reação de ácidos orgânicos produzidos

[1] 1994 - Aperfeiçoamento em processo de obtenção de polvilho azedo com emprego de radiação ultravioleta - **Processo** : 940 2304 em 25/07/94, **Inventor:** Marney Pascoli Cereda e Ortencia Leocadia G. da Silva Nunes

por microrganismos, durante a extração, sedimentação e fermentação, submetidos à radiação ultravioleta do sol. Ainda que em menores proporções, o processo artesanal, com sua extração e sedimentação lentas dão formação a ácidos que, sob ação da radiação ultravioleta do sol produzem um polvilho azedo de baixa expansão, e não um polvilho doce, que não expande. Caso fosse comercializada como polvilho azedo, cujo mercado encontra-se em franca expansão, alcançaria preços melhores, pois o mercado não está saturado. Por outro lado, quando compete com a fécula, cujo processamento dura no máximo 20 minutos, este "polvilho doce" apresentaria sérias desvantagens, como as sujidades que em geral encontram-se presentes.

A confusão leva também os industriais de fécula a chamarem de polvilho doce o produto vendido em supermercados em embalagens domésticas. No total, o Setor mandioqueiro brasileiro só tem a perder.

Outro problema que pode prejudicar a comercialização dos produtos à base de mandioca é o teor residual de cianeto. Apesar de haver inúmeras plantas superiores que acumulam glicosídeos complexos, que podem ser potencialmente cianogênicos, a mandioca é a mais conhecida, e o risco desta toxicidez é mais difundido, embora carecendo de bases científicas. Muitas vezes dos produtos amiláceos obtidos da mandioca se exige teores residuais impossíveis de serem alcançados. A Legislação brasileira não fixa limites para teor de cianeto em produtos de mandioca. Para a fração amidos e seus derivados, o teor de cianeto residual é muito baixo, mas não é nulo. Nos produtos mais ácidos podem restar menos de uma dezena de miligramas. Apesar de baixo, pode constituir impedimento para exportação para países como o Japão, que estabelece limites abaixo de 1 mg/Kg.

Apesar de previstas pela legislação vigente, encontram-se no mercado poucas féculas comerciais, outras que não de mandioca. A fécula de araruta é em geral uma fraude grosseira, constando em ingredientes a fécula de mandioca. Em outro caso de propaganda enganosa a fécula de mandioca recebe nomes fantasia que fazem uma ligação com a araruta. Isto revela uma grande pobreza de matérias primas, diferentemente do que ocorre na Ásia, onde na Índia, Japão e China é comum encontrar no mercado fécula comercial de outras tuberosas tropicais, como a de araruta, batata doce, inhame, etc. Mesmo na América Latina é possível encontrar na Colômbia a produção artesanal de fécula de biri (*Canna indica*).

4.2. HISTÓRICO

O Banco do Brasil, através de sua Carteira de Comércio Exterior, CONCEX foi um importante instrumento de divulgação de Legislação e de critérios de qualidade, principalmente visando orientar os produtores brasileiros para o mercado de exportação. Silveira & Cereda (1987), apresentam uma revisão sobre os critérios de qualidade para fécula de mandioca. Esses critérios ficaram congelados no tempo e muitos dos limites e critérios de qualidade encontram-se completamente desatualizados. Alguns limites considerados importantes, como o fator ácido, só tem sentido na aplicação específica de amidos hidrolizados, e algumas fecularias de mandioca se esforçavam em manter limites para esse fator, chegando mesmo a alterar o pH e acidez naturais da fécula de mandioca.

Ingram (1976) relata a existência de uma consciência crescente da necessidade de uma normalização, nacional e internacional, dos produtos processados de mandioca para o comércio internacional. O autor, em levantamento das normas existentes até então, tanto oficiais como não oficiais, aponta que a Índia aprovou um padrão oficial de especificações de fécula usada para a indústria têxtil de algodão através da Indian Standard Institution (ISI) em 1960 e para consumo humano através da ISI em 1969; a Malásia divulgou no ano de 1973, padrões para fécula de mandioca para consumo direto e para uso industrial, através da "Standards Institution of Malaysia" em 1973; o Brasil através do Conselho Nacional do Comércio Exterior (CONCEX), aprovou em 1971, um padrão para fécula a ser exportada e os EUA aprovaram pelo "Food and Drug Administration" (FDA), padrões para fécula usada na indústria de papel e de alimento. Além destes países, existem padrões para fécula na Inglaterra e no Sri-lanka. O autor observou ainda que existem variações entre as normas dos diferentes países, mas os parâmetros de qualidade que são enfatizadas consistentemente são pH e teores de amido, fibra, cinza e umidade, apresentados na Tabela 4.1. Além desses considera-se também a limpeza geral do produto.

Tabela 4.1
Especificações para fécula de mandioca citadas na literatura

Padrões	India		Brasil	Malásia		EUA		Inglaterra	Sri-lanka
	Natural	Têxteis		Natural	Industrial	Papel	Alimentos		
Amido	98	98	80	-	-	-	-	-	-
Umidade	12,5	15,0	14,0	12,5	12,5	13,5	14,0	8 - 12	15
Cinzas	0,5	0,4	1,0	0,4	0,5	0,2	0,3	-	4,0
Fibra	0,3	0,6	-	0,2	0,8	-	-	-	-
pH	4,5 a 7,0	> 4,8	-	3,8	3,8	6,5 a 7,0	5,0 a 7,0	-	5,0 a 8,5

Fonte: Ingram (1976)

Outros padrões para fécula de mandioca, como publicado pelo antigo "Tapioca Institute of America" em 1943, eram frequentemente citados na literatura sobre mandioca (Scholz, 1971). Este Instituto não mais existe e suas especificações estão obsoletas.

De acordo com Rosenthal et al. (1976), de uma maneira geral as especificações (padrões) oficiais embora muito importantes dificilmente atenderão a uma grande faixa de consumidores, alguns dos quais ditam a qualidade do produto que necessitam. Dos padrões existentes no Brasil, sem dúvida o do Conselho Nacional do Comercio Exterior (CONCEX). divulgado pela Banco do Brasil como Resolução nº. 66 de maio de 1971, foi o mais conhecido, principalmente entre industriais que costumam ou pretendem exportar seu amido. Esse padrão especificava três tipos de amidos (A, B e C). Com a redução relativa da importância da exportação e o aumento de consumo interno essas normas foram rapidamente ultrapassadas.

Outros padrões de qualidade podem estar sendo seguidos no Brasil, a maioria dos quais decorrentes de entidades governamentais estrangeiras ou de indústrias que utilizam a fécula de mandioca com finalidades específicas e por isso exigem padrões bem determinados. Embora defasado, os critérios de classificação da Resolução nº. 66 de maio de 1971, ainda são usados pelo Ministério da Agricultura para classificar os estoques de fécula do governo. Indicações de Agropecuária (2001) usam essa classificação ao designar os estoques, como especificação qualitativa do produto. As sacarias de 50 Kg são designadas como beneficiadas, tipo 1 ou A. As análises citadas nesta regulamentação são subjetivas e já podem ser substituídas por outras mais objetivas. A coloração, tanto da fécula em pó (crua) como do gel cozido pode ser obtida, rápida e acuradamente, por colorimetria. O ponto de rompimento e viscosidade são obtidos em amos-

tras pequenas através do equipamento RVA. Apesar disso Indicações de Agropecuária (2001), usam essa antiga classificação da CONCEX, mas não descrimina a qualidade do produto comercializado.

Tabela 4.2
Especificações para tipos de fécula de mandioca segundo CONCEX.

Padrões	Tipo 1 ou A	Tipo 2 ou B	Tipo 3 ou C
Amido	84,0	82,0	80,0
Vazamento	0,105	0,105	0,105
Vazamento (%)	99,0	99,0	99,0
Umidade máxima (%)	14,0	14,0	14,0
Ponto de rompimento (ºC)	58 a 83	58 a 83	58 a 83
Coloração [1]	9, 10 e 11 A'	9, 10, 11,12 e13 A'	9, 10, 11,12 B1 e13 A'
Viscosidade	Boa	Regular	Fraca
Teor de fator ácido (mL)	4,5	4,5	6,0
Cinzas (% máxima)	0,12	0,50	1,00
Polpa (% máxima)	0,5	2,5	3,5
pH	4,5 a 6,5	4,5 a 6,5	4,5 a 6,5

[1] Coloração: "Dicionário de cores", de Maerz e Paul.

Fonte: CONCEX (1971)

Outro problema do Brasil é que a competência para estabelecer legislação para produtos amiláceos está dividida entre Ministério da Agricultura e Ministério da Saúde. A legislação vigente apresenta limites rígidos para conteúdo microbiológico, mesmo para aquelas féculas que serão destinadas apenas para uso industrial. Mesmo para aplicação na indústria de alimentos, o processamento térmico a que é submetido o alimento se encarrega de reduzir as populações presentes no amido.

A necessidade de adaptação levou a uma aproximação entre Ministério da Agricultura e Centros de Pesquisa. Reuniões conjuntas entre técnicos do Ministério, de Órgãos Classificadores, Delegacias e pesquisadores têm originado propostas de anteprojetos de norma de produtos amiláceos que, se colocados em vigência, poderiam facilitar e desenvolver a comercialização destes produtos, tão prejudicados pelo fracionamento de sua designação oficial. Uma proposta simples é a de classificar os amidos quanto ao uso, em alimentar e industrial. Ao amido de aplicação alimentar, como o de diluente de fermento químico ou biológico, seria aplicado o rigor dos limites microbianos (Ministério da Saúde),

enquanto que para aqueles que visam aplicação industrial, dextrinas, amidos modificados, etc. esses limites não constariam.

Mesmo a necessidade de classificação para evitar fraudes fica bastante limitada com o grau de informação e proteção do consumidor. Sendo hoje em dia comuns os contratos de fornecimento que incluem cláusulas de garantia de qualidade, fica mais fácil para as empresas compradoras e vendedoras acertarem seus limites de tolerância sem necessidade de intervenção do Governo. Em algumas aplicações, como em indústrias de papel e papelão ou têxteis, as limitações mais importantes dizem respeito a quantidade de fibra residual no amido, por sua capacidade de causar entupimento nos bicos de pulverização. Já na aplicação do amido como diluente (comprimidos, fermento, produtos alimentares, etc.), a umidade, cor e conteúdo microbiano são os critérios limitantes.

Por outro lado, as empresas que não dispõem de laboratórios ficam a mercê dos compradores, que muitas vezes usam de todos os limites possíveis da legislação ou de seus próprios limites para derrubar os preços dos fornecedores, principalmente no período de safra, quando a oferta de amido é grande. Para melhor se proteger e ganhar capacidade de competição, é imperioso que o empresário, compreenda os resultados de análises dos laboratórios, para não ficar, ele próprio, refém dos limites estabelecidos arbitrariamente.

As análises estão se tornando cada vez mais refinadas, mais rápidas e menos subjetivas. Análises de cor e aroma podem ser feitas por equipamentos que proporcionam rapidamente resultados acurados. A importância da metodologia de análise levou os autores a incluir um capítulo destinado à compilação dos mais usados.

Ao longo do tempo são as seguintes as normas estabelecidas pela legislação para os produtos amiláceos:

- **1976** - Portarias nos 38/76 e 39/76. Publicadas no DOU, Seção I, Parte I, de 04 de março de 1977. Fixam as *Características de identidade e qualidade* a serem atendidas pelos **amidos modificados.**
- ***1978*** - Resolução nº 12/78. A Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA), em conformidade com o artigo nº 64, do decreto lei nº 986, de 21 de outubro de 1969 e de acordo com o estabelecido na reunião plenária de 30 de março de 1978 resolve aprovar as *Normas Técnicas* Relativas a **Alimentos e Bebidas** (produtos amiláceos e derivados incluídos) do Estado de São Paulo para efeito em todo o território nacional. Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária, Ministério da Saúde, publicada no DOU de 24 de julho de 1978, Seção I, parte I. Vigora atualmente para a maioria dos valo-

res de *composição, características físicas, físico-químicas e microscópicas*.

- ***1987*** - Portaria nº 01/87, de 28 de janeiro de 1987, publicada no DOU de 12 de fevereiro de 1987, Seção 1 e retificado em 25 de fevereiro de 1987, Seção I, parte I. Modifica *padrões microbiológicos* de 1978 para **alimentos** (amiláceos inclusive).
- ***1998*** - Portaria 42/98, de 14 de janeiro de 1998, da Secretaria de Vigilância Sanitária, Ministério da Saúde. DOU de 16 de janeiro de 1998, Seção I. Aprova *Regulamento Técnico para Rotulagem* de **Alimentos Embalados**.

4.3. LEGISLAÇÃO BRASILEIRA VIGENTE

Segundo as *Normas Técnicas* (Brasil, 1978), são as seguintes as especificações para produtos amiláceos no Brasil.

12/19 - AMIDOS E FÉCULAS

DEFINIÇÃO

Amido é o produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais (sementes, etc.). Fécula é o produto amiláceo extraído das partes subterrâneas comestíveis dos vegetais (tubérculos, raízes e rizomas).

DESIGNAÇÃO

O produto é designado "amido" ou "fécula", seguido do nome do vegetal de origem. Ex.: "amido de milho", "fécula de batata".

CARACTERÍSTICAS GERAIS

Os amidos e féculas devem ser fabricados a partir de matérias-primas sãs e limpas, isentas de matéria terrosa e de parasitos. Não podem estar úmidos, fermentados ou rançosos. Sob a forma de pó, devem produzir ligeira crepitação quando comprimido entre os dedos. É permitido expor ao consumo mistura de amidos ou féculas desde que declarado em rotulagem.

Entre os amidos, féculas e derivados mais usuais, incluem-se:

a) **amido de arroz** - produto amiláceo extraído de arroz (*Oryza sativa*, L.);
b) **amido de milho** - produto amiláceo extraído de milho (*Zea mays*, L.);

c) **araruta** - produto amiláceo extraído dos rizomas de diversas espécies do gênero Maranta (*Maranta arundinacea* , *M. nobilis*, etc.)

d) **fécula de batata** - produto amiláceo extraído da batata (*Solanum tuberosum*, L.);

e) **polvilho ou fécula de mandioca** - produto amiláceo extraído da mandioca (*Manihot utilíssima*). O polvilho de acordo com o teor de acidez, será classificado em polvilho doce ou polvilho azedo.

f) **sagú** - produto amiláceo extraído de várias espécies de palmeiras (*Metroxylon spp*)

Quando preparado, a partir de outros amidos ou féculas, terá forma granulada e será designado pela palavra "sagú" seguido do nome do vegetal de origem, nos mesmos caracteres e tamanho da palavra "sagú";

g) **tapioca** - produto obtido sob forma granulada a partir da fécula de mandioca submetida a processo tecnológico adequado.

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS

Tabela 4.3
Limites máximos estabelecidos na Legislação brasileira vigente para amidos.

Produto	Umidade % p/p	Acidez mL de solução N% v/p	Amido % p/p	Resíduo Mineral fixo % p/p
Milho	14,0	2,5	84,0	0,20
Arroz	14 0	2,0	80,0	0,50
Mandioca	13,0	1,5	80,0	0,25
P. doce	14,0	1,0	80,0	0,50
P. azedo	14,0	5,0	80,0	0,50
Araruta	14,0	2,0	80,0	0,25
Batata	14,0	2,0	80,0	0,50
Sagú	14,0	2,0	80,0	0,50
Tapioca	14,0	2,0	80,0	0,50

CARACTERÍSTICAS MICROBIOLÓGICAS

Os amidos e féculas devem obedecer ao padrão descrito nas **Instruções Relativas a interpretação e às conclusões das análises microbiológicas dos alimentos destinados ao consumo humano**[2]

Grupo de Alimentos

VII - Farinhas, massas alimentícias, produtos para panificação e outros:

a) Amidos, farinhas, féculas, fubás

Tabela 4.4

Limites máximos estabelecidos na Legislação brasileira vigente para amidos.

Salmonelas (ausência em)	25 g.
Coliformes totais: NMP (máximo)	—
Coliformes fecais: NMP (máximo)	10 / g.
Clostridios sulfito redutores: a 46°C (máximo)	—
Staphyloccus aureus: NMP ou contagem direta (máximo)	5×10^2 / g.
Bolores + Leveduras (máximo)	10^4 / g.
Contagem padrão em placa (máximo)	—
Bacillus cereus (máximo)	10^3/ g.
Vibrio parahaemolyticus (máximo)	—

Onde: — = O traço significa que ainda não há padrão estabelecido.

Deverão ser efetuadas determinações de outros microrganismos e/ou de substâncias tóxicas de origem microbiana, sempre que se tornar necessária a obtenção de dados adicionais sobre o estado higiênico-sanitário dessa classe de alimento, ou quando ocorrerem toxi-infecções alimentares.

Segundo informações da ABIA – Associação Brasileira de Indústrias de Alimentos [3] os limites microbiológicos em vigor (1997) são os mesmos, relacionados em Portaria (D.O.U. 02-07-1998) do Ministério da Secretaria de Saúde Nacional e Vigilância Sanitária.

[2] **Anexo 2 da Portaria Nº 01 / 87**

[3] Informações em 2001

CARACTERÍSTICAS MACROSCÓPICAS

Ausência de sujidades, parasitos e larvas.

A Vigilância Sanitária de Alimentos (MS), através da Portaria 01/86 de 04 de abril de 1986, considerou inaplicável o item 8 da Resolução 12/78, referente a "Características Microscópicas" de **farinhas**, face à realidade tecnológica e ecológica brasileira, o que vem impossibilitando o cumprimento das características exigidas. Esta Portaria estabeleceu um limite máximo provisório de até 30 fragmentos de insetos, em nível microscópico, em 100 gramas de produto para as **farinhas e seus derivados**, até que fossem concluídos os estudos de revisão da Resolução 12/78. O **amido**, entretanto, não foi incluído nesta resolução, mas enfrenta as mesmas dificuldades que as farinhas no controle do processo de produção, transporte e armazenamento, o que possibilita o aparecimento destes fragmentos. O amido necessita de uma revisão deste parâmetro de qualidade, a semelhança do que foi efetuado especificamente para **farinha de trigo** através de Portaria DINAL/MS 74/94 do MS. Esta Portaria se respaldou em estudos científicos nacionais e referências internacionais para alterar o limite provisório de fragmentos de insetos referidos na Portaria DINAL/MS 01/86, estabelecendo o limite de tolerância de 74 fragmentos de insetos, ao nível microscópico, em 50 gramas de farinha de trigo.

ROTULAGEM

O rótulo deve trazer a denominação "amido" ou "fécula", seguido do nome do vegetal de origem, ou, então, a denominação corrente de uso popular constante nesta Norma. Ex.: "amido de milho", "polvilho". No rótulo da mistura de amidos deve constar a especificação e a quantidade dos amidos empregados.

Os padrões microbiológicos são detalhados no anexo 2 da Portaria n°. 01/87

4.4. LEGISLAÇÃO NO MERCOSUL

Segundo informações da ABIA [4], as normas do MERCOSUL para Legislação em alimentos são regidas por decisões do Grupo Mercado Comum, publicadas

[4] Informações 2001

no Brasil e demais países nas respectivas imprensas oficiais.

Mercosur/GMC/Res N°. 94, Declaração de ingredientes na rotulação de alimentos enlatados.(em espanhol na origem): O Art. 13 do Tratado de Asunción, o artigo 10 da Decisão 4/91 do Conselho Mercado Comum e as Resoluções N°. 361/90/91/93 do Grupo Mercado Comum e a Recomendação 14/94 do SGT N°.3, Normas Técnicas:

Classe de ingredientes	Nome genérico
Amidos e amidos modificados por via enzimática ou física	"Almidon"
Amidos modificados quimicamente	"Almidon modificado"

Mercosur/GMC/Res N°. 106/94, AMIDOS MODIFICADOS.(em espanhol na origem): O Art. 13 do Tratado de Asunción, o art. 10 da Decisão 4/91 do Conselho Mercado Comum e as Resoluções N°. 91/93, 41/94 do Grupo Mercado Comum e a Recomendação 102/94 do SGT - 3, Normas Técnicas: Considerando que resulta necessário estabelecer as características que deverão cumprir os amidos a serem utilizados na indústria alimentaria, no que concerne o intercâmbio comercial MERCOSUL.

O grupo mercado comum resolve:

Art. 1 - Os amidos modificados quimicamente são considerados como ingredientes e serão mencionados na lista de 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 industria alimentaria deverão obedecer especificações estabelecidas pelo Food Chemical Codex, Edition, 1981.

A presente Resolução entrará em vigor em 1 de Janeiro de 1995.

O mesmo Grupo Mercado Comum, define o que vem a ser ingrediente, componente, matéria prima e aditivo alimentar (D.°U. 16/01/98):

- Ingrediente é toda a substância, incluídos os aditivos alimentares, que se emprega na fabricação ou preparo de alimentos, e que está presente no produto final em sua forma original ou modificada;
- Componente é toda substância que faz parte de um ingrediente;
- Matéria-prima é toda a substância que para ser utilizada como alimento, necessita sofrer tratamento e/ou transformação de natureza física, química ou biológica;

- Aditivo alimentar é qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos, sem propósito de nutrir, com o objetivo de modificar as características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, durante a fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação de um alimento. Essa definição não inclui os contaminantes ou substâncias nutritivas que sejam incorporadas ao alimento para manter ou melhorar suas propriedades nutricionais.

4.5. CÓDIGOS PARA EXPORTAÇÃO

Os seguintes códigos correspondem tanto a importações como exportações

Tabela 4.5
Códigos para importação e exportação de produtos amiláceos.

Código	Produto
11.08	Amido; inulina
11.08.1	Neutro ao papel tornasol (comestível).
11.08.110	Amido alfa para ração.
11.08.120	Amido de mandioca.
11.08.130	Outros.
11.08.2	Ácido ao papel tornasol (não comestível).
11.08.210	Amido de mandioca.
11.08.220	Outros.
19.04	Mandioca e sagú; substitutos de mandioca e sagú obtidos de batata e outros amidos.
19.04.1	Farinha de mandioca e substitutos.
19.04.120	Outros.
19.04.200	Sagú e substitutos.
35.05	Dextrinas e colas de dextrinas; amidon solúveis; colas de amido.
35.05.1	Dextrinas e colas de dextrinas
35.05.110	Dextrinas.
35.05.120	Colas de dextrinas
35.05.200	Amidos solúveis
35.05.300	Colas de amido.

4.6. AGRADECIMENTOS

À ABIA – Associação Brasileira das Indústrias de Alimentos pelas informações prestadas.

Capítulo 5

CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS AMILÁCEAS

Cada amido é único em termos de organização dos grânulos e estrutura de seus constituintes poliméricos, e generalizações para amidos de diferentes fontes devem ser limitadas. Reconhecer este fato abre caminho para novos produtos (BeMiller, 1997).

O amido precisa ser modificado para aumentar sua utilidade e seu valor, mas as probabilidades de se obter novos derivativos para uso alimentício são muito remotas (BeMiller, 1997). A composição do amido extraído influencia diretamente as suas propriedades funcionais. Para o autor, apenas se inicia o entendimento a respeito da unicidade de cada grânulo de amido em termos de organização de grânulo e de estrutura de polímeros. Não se pode generalizar sobre as estruturas, propriedades e comportamentos de amidos de diferentes fontes e os grânulos não se comportam todos do mesmo modo. Acreditando que as propriedades são determinadas pela estrutura, pode-se considerar que as características químicas e moleculares dos polímeros de amido, a quantidade e tipo dos outros constituintes, tais como lipídeos, além da estrutura do grânulo são fatores que diferem de planta para planta e, provavelmente, em função do local de síntese na planta.

As fontes comerciais de amido mais importantes são os grãos de cereais, que apresentam de 40 a 90% do peso seco constituído por amido, os grãos de leguminosas, com 30 a 70% e as tuberosas, que têm de 65 a 85% (Guilbot & Mercier, 1985). As cinco principais espécies consideradas mundialmente como fontes comerciais de amido são o milho, trigo, arroz, batata e mandioca. No entanto, a utilização de novas fontes de amido baseia-se em informações da literatura (Bermudez, 1997), sendo ainda descrita por vários outros autores, além da experiência, em parte inédita, dos trabalhos desenvolvidos no CERAT/UNESP.

Trubell (1944) destaca a importância do amido como principal carboidrato de reserva dos vegetais. Salientou, naquela época, que embora fossem abundantes as fontes de amido de interesse acadêmico, apenas aqueles obtidos com altos rendimentos de plantas cultivadas em abundância como os cereais, algumas raízes e tubérculos eram importantes industrialmente. Amidos de diferentes fontes têm

grânulos de forma e tamanho distintos além de outras particularidades superficiais. O exame microscópico dos grânulos fornece informações sobre a origem dos amidos contribuindo para sua caracterização. Em relação ao tamanho, os grânulos de amido mais comuns têm diâmetros que variam desde 2 até 150µm. Grânulos de amidos nativos podem ser reconhecidos pela forma e tamanho, posição do hilo e temperatura de gelatinização. Os grânulos de amidos de tuberosas são geralmente volumosos e elipsoidais com hilos excêntricos (*Solanum tuberosum*, *Canna*, *Marantha*, *Curcuma* e *Dioscorea*) ou poliédricos (algumas espécies de *Dioscorea*) (Guilbot & Mercier, 1985).

Está bem estabelecido que grupos de plantas (cereais, raízes e tubérculos e leguminosas) apresentam amidos com características e propriedades funcionais diferentes. A literatura apresenta informações de que plantas da mesma espécie também podem apresentar frações amiláceas com propriedades diferenciadas. Uma das maiores dúvidas existentes nesta área é de onde e quanto cada fator (genético e ambiental) pode influir nestas características. Esse fato faz com que seja muito importante que trabalhos de pesquisa façam varreduras nas plantas disponíveis e mais do que isso, que trabalhos complementares sejam realizados de forma que resultados esparsos sejam reunidos e melhor explorados.

As matérias-primas potenciais tuberosas podem ser divididas em dois grupos: o da mandioca, cuja produção comercial existe em grande escala, nos países de clima tropical e sub tropical, com agroindústrias bem estabelecidas, elaborando produtos e subprodutos sofisticados, bem explorada e o das demais tuberosas amiláceas, pouco ou não exploradas comercialmente.

A Tabela 5.1. relaciona algumas destas espécies de tuberosas amiláceas.

TABELA 5.1.
Tuberosas amiláceas relatadas na literatura.

Nome científico	Nome comum	Literatura
Amorphophallus campanulatus	Inhame pata de elefante	Wankhede & Sajjan (1981), Moorthy (1994)
Arracacia xanthorrhiza	Arracacia laranja Mandioquinha - salsa Batata baroa	Brito & Espin , 1996(*) INIAP, 1995(*)
Canna indica	Achira, biri	Soni et al., 1990(*) Gallant et al., 1982(*)
Colocasia esculenta	Cará ou taro	Moorthy & Nair (1989); Moorthy (1994); Bradbury et al., 1988(*)
Dioscorea alata	Inhame	Bradbury & Holaway, 1988(*)
Dioscorea bulbifera	Inhame; tumba	Bradbury & Holloway, 1988(*) Coursey , 1987(*)
Dioscorea esculenta	Inhame açúcar	Bradbury & Holloway , 1968(*) Coursey, 1987(*)
Dioscorea rotundata	Inhame de espinho	Morthy & Nair (1989); Moorthy (1994); Bradbury & Holloway, 1988(*)
Ipomoea batatas	Batata doce	Nagahame et al., 1994(*) Gadlant et al. (1984)* Noda et al. (1992) Batistuti et al. (1993/94) Bermudez (1997)
Ipomoea trifida	Batata doce	Asante et al. (1993)
Manihot esculenta	Mandioca	Nagahame et al., 1994(*) Gallant et al., 1984(*) Bermudez (1997) Moorthy & Ramanujam (1986)
Mauribia sp	Moriche	Bermudez (1997)
Operculina alata	Batata de purga	Lima et al. (1997)
Oxalis tuberosus	Oca amarela	Brito & Espin, 1996(*) INAP, 1995(*)
Pachyrrhizus erosus	Jacatupé	Melo et al. (1994) Zinsou, 1982(*)
Solanum tuberosum	Batata parda	Nagahama et al., 1994(*)
Tropaeolum tuberosum	Cubio ou mashua	Brito & Espin, 1996(*) INAP, 1995(*)
Ulucus tuberosus	Ulluco	Brito & Espin, 1996(*) INAP, 1995(*)
Xanthosoma robustum	Bore	Franco & Franco, 1988(*)
Xanthosoma sagittifolium	Mafafa ou Tania	Bradbury & Holloway , 1988(*)
Zarrua chigua	Chigua	Gonzalez el Duque, 1982(*)
Zingiber officinale	Gengibre	Reyes et al. (1982)

* Citadas por Bermudez (1997)

As matérias-primas potencialmente disponíveis no Brasil são representadas por todas essas espécies de plantas produtoras de amido e que podem ser aproveitadas comercialmente. Muitas destas são encontradas no Brasil na forma selvagem. Outras, como a mandioquinha-salsa, embora de origem andina, encontraram no Brasil um interesse não apenas científico, mas também comercial. Essa espécie é hoje comercializada em entrepostos horti-granjeiros com valores de venda bastante elevados. É o caso também das tuberosas inhame e taro, que além do consumo ligado a aspectos culturais (nordeste e colônia japonesa) são de cultivo tecnificado e se constituem em produtos de exportação.

Segundo Moorthy (1994), as plantas tuberosas são muito ricas em amido e constituem uma fonte útil deste carboidrato. Entre os cultivos por ele relatados, a mandioca foi a que apresentou os mais elevados teores de amido, seguido pela *Dioscorea rotundata* branca. A *Colocasia* sp e *Amorphophallus* sp, apresentam baixos teores de amido, mas com propriedades muito particulares. O autor enfatiza que o conjunto dos amidos de tuberosas apresentam maior variabilidade que aquela que tem sido encontrada em cereais.

No Brasil, a maioria das espécies de tuberosas apresentam denominações populares (Tabela 5.2.) e muitas vezes sua origem andina é desconhecida do consumidor. Uma grande confusão existe, sobretudo na literatura técnica, compreendendo os gêneros *Dioscorea* e *Colocasia*. Enquanto no mundo todo o gênero *Dioscorea* é conhecido como inhame, no Estado de São Paulo e Estados vizinhos é o gênero *Colocasia* que recebe esse nome. Como não existe uma razão técnica para essa inversão, os autores optaram por utilizar a denominação mundial, na tentativa de reverter uma tendência que só tem feito confundir as poucas informações disponíveis sobre as culturas.

TABELA 5.2.
Denominação popular de diversas espécies de tuberosas amiláceas sul americanas.

Nome popular	Nome científico
Açafrão	*Curcuma longa*
Araruta	*Maranta arundinacea*
Batata de purga	*Aperculina alata*
Batata doce	*Ipomoea batatas*
Batata inglesa ou batatinha	*Solanum tuberosum*
Biri	*Canna edulis*
Taro[1]	*Colocasia esculenta*
Cará-do-ar ou cará-de-rama	*Dioscorea bubifera*
Gengibre	*Zingiber officinale*
Inhame	*Dioscorea alata, D. dumetorum, D. esculenta, D. rotundata*
Inhame pata de elefante	*Amorphophallus* sp, *A. campanulatus*
Jacatupé	*Pachyrrizus ahipa*
Mandioca	*Manihot esculenta*
Mandioquinha-salsa, batata baroa	*Arracacia xanthorrhiza*
Mashua	*Tropaeolum tuberosum*
Oca	*Oxalis tuberosus*
Taioba ou mangarito	*Xanthosoma* sp, *X. robustum, X. sagittifolium*
Uluco	*Ullucus tuberosus*

(1) antigo cará

Segundo Cereda (1995) o estabelecimento da potencialidade de utilização industrial de raízes e tubérculos é feito em laboratório, onde em uma primeira fase estuda-se o beneficiamento. Em primeiro lugar, as raízes são lavadas, descascadas e selecionadas. Nessa fase, estabelece-se o rendimento de raízes recém colhidas, separando-se as porções com defeitos ou apodrecidas, que serão descartadas. Esse resultado estabelece o índice de aproveitamento ou rendimento industrial da planta. A avaliação das características tecnológicas de uma matéria-prima se faz em diversas etapas.

A literatura internacional cita uma série bastante grande de plantas (Tabela 5.1). Muitos são os artigos que relatam os rendimentos agrícolas, mas poucos (Bermudez, 1997) associam esses rendimentos com o teor de amido para estabelecer o rendimento de amido por unidade de área e tempo. Estabelecido o

potencial de amido é necessário extraí-lo. A extração mede a quantidade de amido que se consegue obter das raízes. Em nível de laboratório ou industrial, dificilmente se consegue obter 100% de extração, ou seja, retirar da matéria-prima todo o amido que ela contém. A Tabela 5.3. mostra que a fina casca da mandioquinha-salsa proporciona excelente aproveitamento, seguida de perto pela mandioca. Comparativamente, em laboratório obteve-se 36% de extração para a araruta e 42% para a mandioquinha-salsa, comparado aos 25 a 28% da extração industrial em mandioca. A araruta é de exclusivo uso industrial, em razão de ser bastante fibrosa. Quando a casca é espessa, como é o caso da mandioca e araruta, o beneficiamento é feito por processo físico. Quando a casca é fina, o descascamento químico ou por abrasão são os mais indicados, em semelhança ao que é empregado no descascamento da batata.

TABELA 5.3.
Índice de aproveitamento de tuberosas tropicais.

Fonte botânica	Nome científico	Índice de aproveitamento %*
Araruta	*Maranta arundinacea*	87,75
Cará-de-rama	*Dioscorea bubifera*	30,85
Inhame	*Dioscorea alata*	5,00 a 15,00
Mandioquinha-salsa	*Arracacia xanthorrhiza*	98,78

Fonte: Dados não publicados do CERAT/UNESP

* % obtida entre o conteúdo de amido da raiz ou tubérculo e o obtido da extração em laboratório.

Segundo Wankhede & Ramteke (1982) o feijão comum (*Phaseolus aconitifolius*), com umidade original de 9,5% apresenta rendimento de extração de 33,5 %. O milho (*Zea mays*), o arroz (Juliano & Perdon, 1975 e Rani & Bhattacharya, 1995), a banana (*Musa cavendish*), mesmo bastante explorados na literatura, não apresentam informações de rendimento de extração em laboratório. Ling et al. (1982) descrevem a caracterização do amido de gengibre (*Zingiber officinale*) sem relatar rendimentos. Já a *Pueraria tuberosa*, segundo Soni & Agarwal (1983) apresenta rendimento de 34,2 % de extração.

Bermudez (1997) avaliou a extração de amido, sendo um dos artigos da literatura mais completos em sua análise sobre a potencialidade de plantas amiláceas não cereais. O rendimento em amido dessas plantas está relacionado na Tabela 5.4.

TABELA 5.4.
Conteúdo e rendimento de amido de plantas amiláceas.

Nome cientifico	Teor de amido (% base seca)	Rendimento da extração
Arracacia xanthorrhiza	48-55	5-23
Canna indica	75-50	15-17
Colocasia esculenta	*77*	15-33
Dioscorea alata	80	13-22
Dioscorea bubifera	27-33	8-16
Dioscorea esculenta	66-76	18-23
Dioscorea rotundate	75	21-33
Ipomoea batatas	69-72	18-22
Manihot esculenta	85-87	22-27
Maranta arundinace	-*-	*8-16*
Musa paradisiaca	72-74	23
Musa sapientum	0,8-77,5	5-20
Oryzae sativa	74-88	-*-
Oxalis tuberosa	28-45	6-15
Pachyrrhizus erosus	68	2,8-4,8
Solanum tuberosum	65-85	18
Tribeum sp	67-88	55
Tropaeolum tuberosum	*20-79*	*1-4*
Ulucus tuberosus	59-80	5
Xanthosoma robustum	-*-	5.5
Xanthosoma sagittifolium	-*-	21-26
Zarrua chigua	50	34,9

-*- Dados não disponiveis
Fonte: Bermudez (1997)

Pelos dados de Bermudez (1997), os maiores rendimentos de amido obtidos de não cereais, ocorreram para os tubérculos de taro (*Colocasia*) e uma espécie de inhame (*Dioscorea*).

Moorthy (1994) justifica o porquê do uso de amidos de tuberosas ainda não estar mais difundido no mundo todo. Para este autor, a razão da importância da cultura da mandioca está na extração de seu amido. O amido sedimenta rapidamente e proporciona bons rendimentos, sendo livre de impurezas e corantes, em contraste com amidos de outras plantas que se contaminam com proteínas ou lipídios e são coloridos. Em comparação com o amido de mandioca, o de batata

doce demora a sedimentar e seu rendimento é baixo. No caso dos inhames (aroides) o problema maior é a presença de mucilagens, que mantêm o amido em suspensão não permitindo sua sedimentação. O autor relata uma técnica simples que foi desenvolvida para contornar esse problema em laboratório (Moorthy, 1994), em que se usa amônia (0,03M), o que não apenas melhora o rendimento, mas também melhora a qualidade do amido extraído. A amônia é muito efetiva na extração de amido de tubérculos de *Colocasia*, aumentando a extração em 6 a 16%. Embora se possa contornar o problema da extração, uma série de estudos deveriam ser feitos sobre a implicação disto sobre as propriedades dos amidos de tuberosas.

A composição química (Tabela 5.5) é um aspecto importante para conhecer as características do material em avaliação. É fato conhecido que as raízes e tubérculos são fontes calóricas, altamente energéticas. Mesmo contendo certa quantidade de outros componentes como proteína, gordura ou vitaminas, os valores não são de ordem a alterar essa classificação.

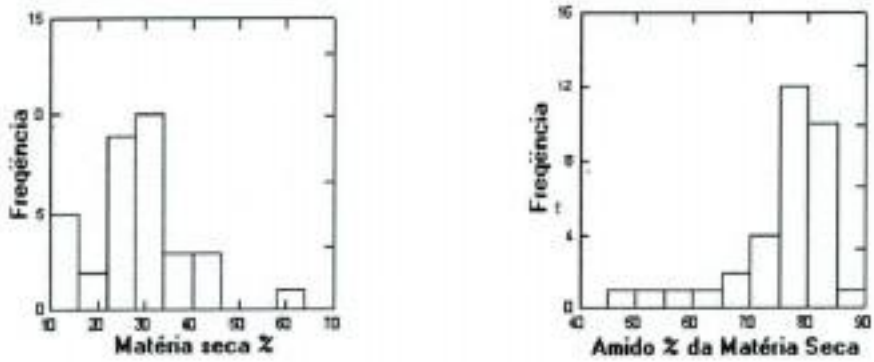
TABELA 5.5.
Composição química de algumas tuberosas amiláceas.

Nome Científico	M. S.[1] g/100g	Amido	Açucares Totais	Açucares redutores	Fibra	Proteína	Outros
		g/ 100g					
Arracacia xanthorrhiza	29,3	73,0	12,5	9,0	2,8	3,9	0
A. xanthorrhiza	23,6	76,0	5,8	5,2	2,9	2,9	7,2
A xanthorrhiza	28,40	80,0	4,6	2,9	1,4	2,0	9,1
Artocarpus allitis	37,8	67	2,2	1,6	3,6	10,8	14,6
Canna indica	26,0	76,0	5,1	3,2	2,6	3,3	8,8
C. indica	31,2	76,0	5,2	3,3	2,5	3,9	9,1
C. esculenta	30,9	83,0	2,6	0,3	2,2	2,3	9,4
C. esculenta	41,9	86,0	0,8	0,0	1,4	2,5	9,3
Dioscorea alata	29,0	78,0	1,4	0,7	0,6	7,1	12,2
Dioscorea alata	28,1	79,5	2,0	0,1	2,5	6,2	9,7
Dioscorea alata	29,2	70,3	1,7	0,2	2,7	5,5	19,6
Dioscorea alata	28,1	79,5	2,0	0,1	2,5	6,2	9,7
Dioscorea alata	29,5	71,5	4,3	0,3	2,9	4,6	16,2
D. bulbifera	28,7	81,0	1,0	0,1	1,4	7,6	8,9
D. esculenta	36,7	78,0	1,3	0,1	1,2	8,2	11,2
D. rotundata	37,3	77,0	0,5	0,1	1,2	8,8	14,5
Ipomoea batatas	26,4	83,0	4,6	4,2	2,4	1,9	3,9
Manihot esculenta	40,6	82,5	2,2	0,2	2,7	2,6	9,8
Maranta arundinacea	27,2	82,0	2,4	0,1	3,7	5,8	6,0
Maurifie flexuosa	27,4	47	4,6	4,2	14,0	3,4	28,8
Musa paradislaca	41,5	83	1,7	0,8	2,0	2,8	10,1
Musa sapiertum	24,8	75	1,0	1,0	6,2	5,5	11,3
Oxalis tuberosa	18,3	82,0	2,7	2,4	3,1	3,6	6,2
Oxalis tuberosa	16,4	62,0	12,3	6,9	4,5	6,3	8,0
Pachyrrizus erosus	13,0	52,5	0,4	0,2	5,6	6,5	34,8
Solanum tuberosum	22,2	77,0	0,3	0,3	2,8	6,8	12,6
S. tuberosum	26,3	82,5	1,3	0,7	1,7	7,8	6,0
Tropaeolum tuberosum	11,2	66,0	12,9	9,0	4,4	9,5	0
Ullucus tuberosus	14,6	75,0	4,6	3,8	2,4	10,3	3,9
Ullucus tuberosus	13,5	80,0	8,5	7,8	-*-	9,7	-*-
Xanthosoma robustum	13,0	56	6,6	6,4	7,3	4,6	19,1
X. sagittifolium	25,1	75,0	2,9	2,4	3,2	5,5	11,0
Zamia chigua	62,8	74	2,3	1,5	1,8	13,9	6,5

-*- Dados não disponíveis [1] Matéria Seca

Fonte: Bermudez (1997).

A disponibilidade de resultados de análises feitas pela mesma metodologia é importante pela possibilidade de obter informações mais gerais. Os dados disponibilizados por Bermudez (1997), foram feitos com a mesma metodologia e envolvem 26 diferentes fontes botânicas, algumas delas inéditas na literatura e todas provenientes de cultivos tropicais ou andinos.



Fonte: Cereda (2000)

Figura 5.1
Histogramas de teores de matéria seca e amido expressos em matéria seca, baseados em informações da literatura e dados não publicados do CERAT/UNESP

A Figura 5.1 apresenta a variação observada em resultados de análises obtidas da literatura e de dados não publicados do CERAT, analisados em conjunto por Cereda, 2000. Os histogramas mostram a distribuição da matéria seca em cultivos amiláceos. A diferença para 100 eqüivale à umidade original, em geral superior a 60% na maioria das tuberosas tropicais. O histograma mostra os resultados concentrados entre 22 e 35% de matéria seca, com dados isolados próximos a 60%, apresentando um perfil assintótico e oposto a do amido, apresentado na mesma Figura. Nos tubérculos, raízes e rizomas o principal componente da matéria seca é o amido. A matéria seca váriou de 11% em *Tropaeolum tuberosum* a 65% em *Zarrua chigua*. Algumas tuberosas podem apresentar gomas, substâncias alérgicas e corantes que podem vir a ser importantes co-produtos. A mandioca não apresentou os maiores teores de amido entre as tuberosas analisadas. Entretanto o teor de proteína, gordura e pectinas baixos, a faz a matéria prima preferida para extração de amido (Cereda, 2000).

A mesma figura apresenta o histograma da distribuição do teor de amido (expresso em matéria seca). A distribuição apresenta padrão de curva assintótico, com limite para teor de amido na matéria seca próximo a 85%, o que se deve a um parâmetro bioquímico. Apesar da variação ente 45% e 85% de amido na matéria seca, as matérias primas apresentaram maior freqüência entre 75 e 85%

de amido. O teor de amido em porcentagem da matéria seca variou de 47% para *Maurifle flexuosa* a 86% em *Colocasia esculenta* (taro). As variedades de mandioca analisadas por Bermudez (1997) variaram entre 76 a 83 %. A araruta cultivada na Colômbia apresentou teor de amido de 82% (Cereda, 2000).

Segundo Bermudez (1997) citado por Cereda (2000), o teor de fósforo expresso em base seca variou em um limite estreito, de traços em amido de milho normal a 0,021% em amido de araruta. Fósforo como monofosfato é muito importante na definição das propriedades funcionais das pastas de amido. Fósforo está mais presente em cereais que em tubérculos onde pode variar de 0,016 em milho a 0,058 em milheto. Tuberosas e leguminosas apresentam baixos teores de fósforo e lipídeos e traços de fosfolipídios.

A mandioca diferencia-se das demais tuberosas pela presença de glicosídeos cianogênicos, predominantemente a linamarina. Outras raízes contêm substâncias medicinais ou alérgicas.

Além do alto teor de amido, é importante que a matéria-prima apresente baixos teores de proteína, gordura e gomas, características essas reunidas pela mandioca. A araruta apresenta também bom potencial de utilização industrial.

Sob o ponto de vista tecnológico, a presença de outros compostos que não amido na matéria prima deve ser considerada. Estes compostos podem interferir no processo de extração do amido, alterando o rendimento final, como é o caso das fibras (teor e tipo). Esta é uma função inerente das raízes que, no entanto, pode influenciar retendo outros componentes das mesmas, inclusive o próprio amido (Sarmento, 1997).

Trabalhos científicos realizados no Brasil também caracterizaram algumas tuberosas amiláceas quanto à composição química e alguns dos dados obtidos são mostrados na Tabela 5.6.

TABELA 5.6.
Composição química de algumas tuberosas tropicais.

Componente	Mandioquinha salsa (1)	Mandioca (2)	Araruta (3)	Cará-de-rama (4)
Umidade %	60,00	65,16	69,00	69,15
% matéria seca				
Proteína (N x 6,25)	5,01	3,00	1,59	4,71
Matéria graxa	0,72	0,30	0,37	0,55
Amido	84,03	83,50	86,00	79,14
Outros carboidratos	2,19	8,20	7,03	10,19
Carboidratos totais	86,22	91,70	93,03	89,38
Fibra	3,13	2,60	3,47	2,56
Cinzas	4,92	2,40	1,54	2,85
Cianeto (mg/kg)	0,00	72,00	0,00	0,00

Fonte: **(1)** dados não publicados do CERAT; **(2)** Cereda et al. (1990); **(3)** da Silva & Monteiro (1969); **(4)** Giacometto et al. (1986)

A Tabela 5.7 apresenta os resultados de análises feitas sobre algumas tuberosas amiláceas.

Tabela 5.7.
Caracterização físico-química de algumas matérias primas amiláceas.

Variáveis (%) Amiláceas	Umidade	Amido	Açúcares		Proteína	Fibras	Matéria graxa	Cinzas	pH	Acidez titulável(*)
			solúveis	redutores						
Açafrão	81,23	8,83	2,02	0,83	2,02	1,78	0,91	2,01	6,54	10,95
Ahipa	82,00	7,68	4,23	2,70	1,00	0,74	0,10	0,40	5,52	12,04
Araruta	68,20	24,23	1,08	0,85	1,34	1,44	0,19	1,83	6,67	9,19
Batata doce	67,73	14,72	6,99	5,74	1,33	1,39	0,35	1,33	6,29	7,93
Biri	75,67	18,45	0,83	0,49	1,09	1,00	0,33	1,67	6,81	3,87
Inhame	75,30	20,43	1,19	0,61	0,13	0,77	0,12	1,12	6,13	6,66
Mandioquinha salsa	79,70	15,17	1,34	0,36	0,56	1,15	0,20	1,03	5,94	10,69

(*) ml de NaOH N/ 100 ml

Fonte: Leonel & Cereda (2001)

Leonel & Cereda (2001) caracterizando quanto a composição físico-química algumas tuberosas amiláceas observaram baixo teor de matéria seca nas raízes de *Pachyrhizus ahipa* (18%) e nos rizomas de açafrão (*Curcuma longa*) (18,8%). No caso do açafrão, como o amido poderia ser obtido do resíduo da extração das curcuminas o baixo teor de matéria seca não seria problema. Já para o ahipa, em caso de processamento industrial, o elevado teor de água vegetal e baixo teor de matéria seca seriam importantes na definição do processo. As amiláceas de maior teor de matéria seca foram a araruta, batata doce, biri e o inhame, contudo a batata doce apresentou um elevado teor de açúcares totais (12,73%), o que a torna uma matéria prima interessante não somente para a extração do amido, mas para a produção de hidrolisados e fermentados. A mandioquinha salsa apresentou uma porcentagem de matéria seca (20,3%) próxima da média de cultivares brasileiras (22-25%). Quanto às fibras observou-se os maiores valores nos rizomas de araruta e açafrão, sendo este fator também muito importante no processo de extração de amido, visto que retém amido e dificulta a moagem.

Capítulo 6

ESTRUTURA DOS GRÂNULOS DE AMIDO

6.1. MICROSCOPIA DOS GRÂNULOS: FORMA E TAMANHO

A estrutura do grânulo de amido está intimamente ligada ao seu desenvolvimento na célula viva. O amido armazenado nas células das sementes, das raízes, dos tubérculos, etc., acha-se aí depositado como grânulos mais ou menos brilhantes, apresentando forma e dimensões diversas. Nas células vegetais, os grânulos são formados dentro de estruturas especiais denominadas amiloplastos, envolvidos por uma matriz protéica, o estroma.

Os grânulos de amido têm sido submetidos a investigações estruturais desde a invenção do microscópio. A microscopia aparece como uma ferramenta importante nos estudos das características de grânulos de amido, acompanhamento de desenvolvimento de plantas amiláceas, análise de produtos, acompanhamento de processos, caracterização de resíduos, entre outros.

A escolha da técnica e do microscópio para uma visualização de alta resolução da estrutura dos grânulos de amido, depende do tipo de informação requerida, ou seja, superfície, ou estrutura interna. Informações sobre a superfície dos grânulos podem ser conseguidas, tanto com a microscopia eletrônica de varredura (SEM) como por microscopia de força atômica (AFM), desenvolvida recentemente . Informações sobre estrutura interna requerem o uso da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (Gallant et al., 1997).

Uma técnica em microscopia bastante utilizada no estudo da estrutura de grânulos de amido é o uso da luz polarizada. Como conseqüência da cristalinidade, a maioria dos grânulos de amido apresentam uma cruz de malta quando observados sob luz polarizada. Utilizando-se um filtro adicional, a luz polarizada revela uma birrefrigêngia positiva dos grânulos de amido, o que teoricamente indica uma orientação radial do eixo principal dos cristais (Galliard & Bowler, 1987; Gallant et al., 1997).

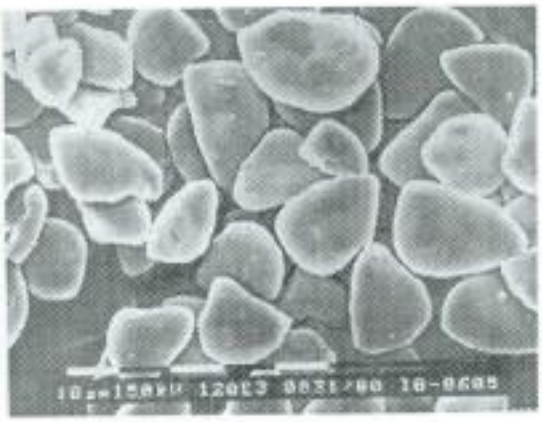
Atualmente, têm sido utilizados sistemas de análise de imagem, que unem o microscópio óptico ao computador e apresentam como princípio a separação de imagens dentro de áreas pretas e brancas contra um segundo plano. Devido a

rapidez, precisão e versatilidade dos sistemas, estes têm sido muito utilizados em pesquisas na área de amido, principalmente em estudos de forma e tamanho de grânulos, alterações causadas por modificações químicas ou físicas e controle de qualidade de produtos (Bechtel et al., 1990; Strantz & Zotolla, 1992; Vasanthan et al., 1995; Gunasekaram et al., 1998).

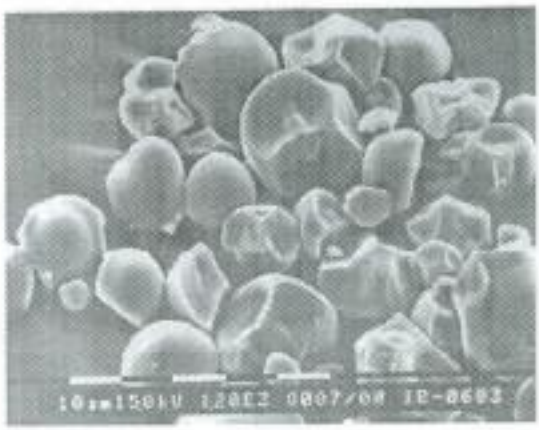
Ao microscópio óptico o grânulo de amido mostra ser constituído de uma massa homogênea, mas que apresenta estrutura particular. Na Figura 6.1 são apresentados grânulos de diferentes origens botânicas. Observando-se atentamente percebe-se que eles diferem quanto ao formato, tamanho, simetria, etc.

O reconhecimento da origem botânica do amido, através de microscopia é importante porque possibilita, mesmo a pessoas com pouca especialização, a descoberta de fraudes em partidas de amido, ocasionadas por mistura indevida de produtos amiláceos de diferentes origens botânicas.

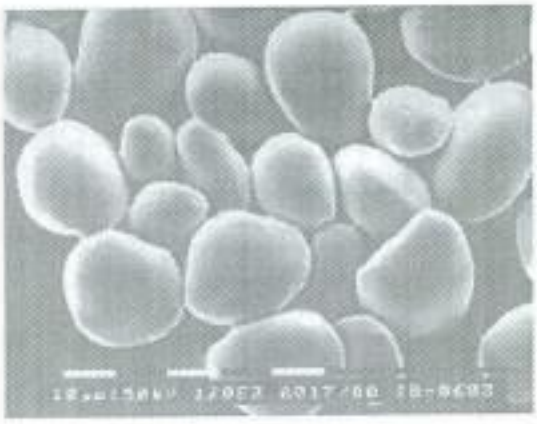
O tamanho e forma dos grânulos de amido são característicos da planta de origem. As formas encontradas para o amido de mandioca são redonda, oval, truncada, poligonal e cilíndrica, de acordo com Rickard et al. (1991) ou redonda, cupuliforme, mitriforme, sacciforme, pentagonal arredondada, convexo-bicôncava ou hexagonal arredondada, de acordo com Rosenthal et al. (1974). Jane et al. (1994), usando técnica de SEM, analisaram 54 espécies e obtiveram grandes diferenças entre o tamanho e a forma do grânulo de amido das espécies avaliadas. Essas informações estão disponíveis na literatura, na forma de fotos. Além desta citação, Bermudez (1997) apresenta em seu trabalho um anexo com fotos de amidos analisados. A técnica de análise de imagem poderá proporcionar melhor aproveitamento destas informações e de criar um arquivo mais disponível para os especialistas interessados na área.



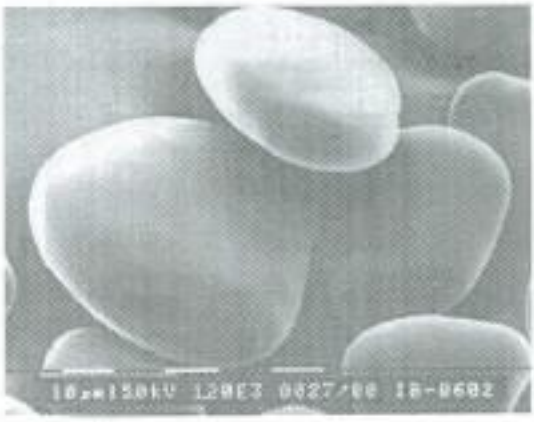
Açafrão (*Curcuma longa*)



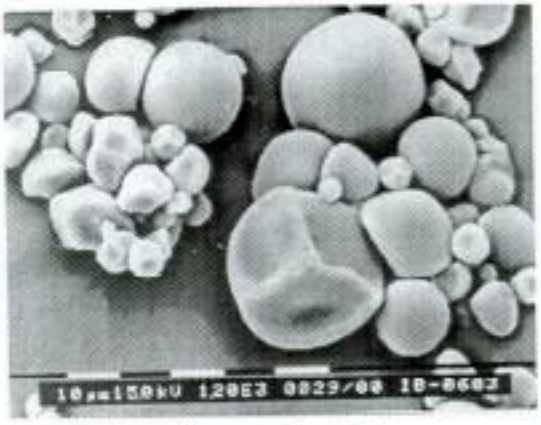
Ahipa (*Pachyrhizus ahipa*)



Araruta (*Maranta arundinacea*)



Biri (*Canna edulis*)



Batata doce (*Ipomoea batatas*)

Mandioca (*Manihot esculenta*)

Aumento: 1440 x

Fonte: Leonel *et al.* (2000) , Leonel *et al.* (2001 a, b,c)

FIGURA 6.1.
Microscopia eletrônica de varredura (SEM) de grânulos de amido de diferentes fontes botânicas.

Medidas do tamanho de grânulo de amido por microscopia são complicadas pela irregularidade e diversidade de suas formas. Outras metodologias têm sido sugeridas e utilizadas para este fim como técnicas de sedimentação, contador *Coulter*, difração de raio laser (Cornell et al., 1994; Rasper, 1971). Por estas técnicas obtêm-se medidas como a distribuição dos diâmetros ou volumes e área superficial específica dos grânulos. O tamanho dos grânulos e sua distribuição estão entre os fatores que mais acentuadamente afetam o comportamento dos amidos (Rasper, 1971).

A Tabela 6.1 apresenta o tamanho de grânulos de amido de algumas plantas, segundo a literatura.

TABELA 6.1.
Variação do tamanho de grânulos de amido de diferentes fontes botânicas.

Espécies	Referência	Tamanho do grânulo (µm)
Pachyrhizus erosus	Melo et al. (1994)	8,5
Ipomoea trifida	Noda et al. (1996)	2 - 7,5
Phaseolus aconitifolius	Wankhede & Ramteke (1982)	Ø< ⇒ 6 - 10 Ø> ⇒ 12 - 28
Zea mays	Sahai & Jackson (1996)	3 - 23
Pueraria tuberosa	Soni & Agarwal (1983)	Ø< ⇒ 1,6 - 22,8 Ø> ⇒ 3 - 23
Musa cavendish	Ling et al. (1982)	15 - 20
Oryzae sativa	Rani & Bhattacharya (1995)	3 - 9
Zingiber officinale	Reyes et al. (1982)	24,4 - 21,1

Apesar do grande número de informações disponíveis sobre tamanho e forma dos grânulos de amido, esses dados não foram adequadamente explorados, não sendo disponíveis correlações com outras propriedades do amido analisado.

TABELA 6.2.
Variação de forma, tamanho de grânulo e faixa de gelatinização em féculas de diferentes origens.

Espécie	Grânulos			
	Tipo	Formato	Diâmetro (µm)	Faixa gelatinização (ºC)
Xanthosoma sagittifolium L	Tubérculo	Redondo	6-24	47-55
Colocasia esculenta L	Tubérculo	Redondo, oval	1,6-6	46-61
Dioscorea hispida	Tubérculo	Redondo irregular	12,4-4	46-59
Amorphophalus campanulatus	Tubérculo	Oval	8-22	39-50
Pachyrizus erosus L.	Raiz	Redondo	6-20	48-60
Discorea esculenta L	Tubérculo	Oval, irregular	2-6	58-73
Discorea alata L.	Tubérculo	Oval, elipsoidal	18-48	41-49

Fonte: Deang & Rosario (1993)

TABELA 6.3.
Variação da forma e tamanho de grânulos de amido.

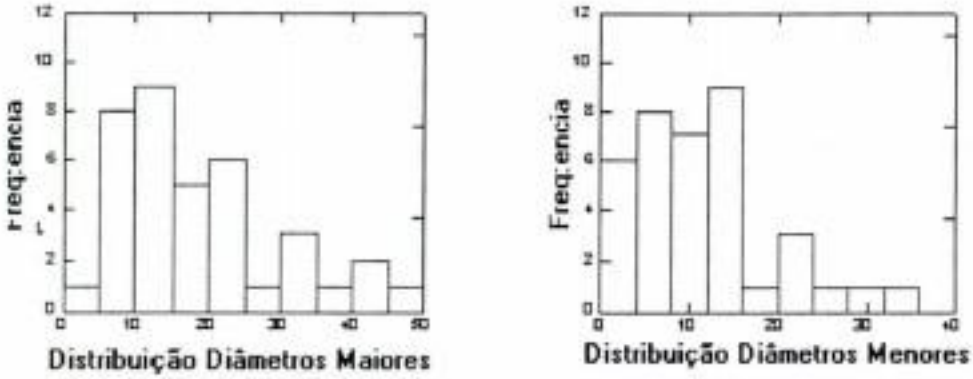
Nome botânico Diferentes variedades	Forma	Diâmetro (µm)	
		Maior	Menor
Amilo maiz	Elipsóide	8	6
Arracacia xanthorrhiza	Elipsóide, Truncados	10	8
Artocampus atlofis	Esférica	7	6
Canna indica	Elipsóide	45	25
Colocasia esculenta	Poliédrica	5	4
Dioscorea alata	Elipsóide, Ovóide	18	13
Ipomoea batatas	Esférica	15	12
Ipomoea batatas	Esférica	14	10
Manihot esculenta	Esférica - Hemisférica	12	11
Maranta arundinacea	Elipsóide	10	7
Mauribia sp	Esférica	13	11
Milho ceroso	Poliédrica	12	12
Musa paradisiaca	Elipsóide	20	12
Musa sapiantun	Elipsóide	16	12
Oryzae sativa	Poliédrica	6	6
Oxalis tuberosus	Elipsóide	34	19
Pachyrrhizus erosus	Poliédrica	8	6
Solanum tuberosun	Elipsóide	31	23
Sorghun vulgare	Poliédrica	15	14
Tritcum aestivum	Lenticular	19	13

continuação

Nome botânico Diferentes variedades	Forma	Diâmetro (µm)	
		Maior	Menor
Tropaeolum tuberosum	Elipsóide	12	10
Ullucus tuberosus	Elipsóide	12	9
Xanthosoma robustun	-*-	3	2
Xanthosoma sagittifolium	Esférica - Poliédrica	12	10
Zamia chigua	Elipsóide	11	7
Zea mays	Poliédrico	15	12

-*- informação não disponível
Fonte: Bermudez (1997)

As informações sobre o tamanho de grânulos de amido disponíveis na literatura são absolutas e portanto podem ser bem aproveitadas para estabelecer a variabilidade do tamanho dos grânulos. Embora recentemente se questione a falta de uma terceira dimensão, a maioria da literatura cita o diâmetro maior e menor para caracterizar o amido.



Fonte: Cereda (2000)

Figura 6.2.
Histogramas de distribuição de diâmetros (maiores e menores) de grânulos de amido obtidos em informações da literatura e expressos em milimicra.

Cereda (2000) reuniu as informações disponíveis na literatura e as apresentou na forma de histogramas, com medidas em milimicra (Fig.6.2). O histograma representa 37 determinações de diâmetro em grânulos de amido. O histograma mostra que existe uma grande variabilidade para essas dimensões. Algumas espécies apresentam grânulos de formato muito regular que são mais ou menos esféricos. Os menores grânulos de amido foram encontrados em *Xanthosoma* sp e *Colocasia* sp (2 to 5 µm) e os maiores em *Canna indica* e *Dioscorea* sp (25 to 50

µm). A distribuição tanto para diâmetro maior como menor é normal, com maior distribuição para valores entre 5 e 25 µm para diâmetro maior e 1 a 15 µm para diâmetro menor. Outra característica importante é a regularidade do tamanho, ou seja, baixa variabilidade das medidas. Pequenas diferenças entre maior e menor diâmetros aponta para formato mais regular que, segundo Satin (2000) é desejável para papéis químicos como os usados para cópias e fax, onde são exemplos os amidos de trigo e araruta.

TABELA 6.4.
Características de grânulos de amidos nativos.

Características	**Batata**	**Mandioca**	**Milho**	**Trigo**
Tipo	Tubérculo	Raiz	Cereal	Cereal
Formato	Oval, esférico	Truncado, oval	Redondo, poligonal	Redondo, lenticular
Diâmetro faixa mm	5 a 100	4 a 35	2 a 30	1 a 45
Diâmetro nº médio mm	27	15	10	8
Peso médio mm	40	25	15	25
Nº.Granulos/g amido x 10^6	60	500	1 300	2 600

Fonte: Adaptado de Alexander (1995)

Os grânulos de amido de mandioca apresentam diâmetros parecidos com os de amido de milho, porém são morfologicamente diferentes. São ovais ou redondos com alguns côncavo-convexos característicos. Não são vistos estriamentos nos grânulos e, sob luz polarizada, observa-se claramente a cruz de malta. O tamanho varia de 5 a 35µm de diâmetro com a média de 20µm. Os grânulos de fécula de araruta, por sua vez, têm diâmetros entre 15 e 70µm, sendo mais comuns aqueles com 25 a 50µm. Têm forma ovalada e hilo central com uma dupla fissura curva e são visíveis estrias concêntricas. A fécula de batata-doce é composta por grânulos poligonais parecidos com os de milho, com 10 a 25µm de diâmetro. A cruz de malta é distinta e cruza no hilo (Trubell, 1944).

Defloor et al. (1998) determinaram propriedades físico-químicas de féculas de mandioca e encontraram distribuição de diâmetros dos grânulos das féculas entre 3 e 32µm. O diâmetro médio dos grânulos foi de 9,5 a 13,6µm. Garcia et al. (1997) encontraram grânulos com diâmetros entre 3 e 30µm e diâmetro médio de 15µm. Yamada et al. (1987) determinaram o diâmetro médio dos grânu-

los como sendo de 14 µm. Sriroth et al. (1998) encontraram diâmetro médio dos grânulos de fécula de mandioca de 12µm, com distribuição normal de diâmetros entre 7 e 28µm. Em outro trabalho, Sriroth et al. (1999) encontraram diâmetro médio de 15µm, com distribuição de diâmetros entre 8 e 22µm, para quatro variedades cultivadas na Tailândia, colhidas em cinco épocas diferentes.

Juntamente com o tamanho de grânulos, a densidade é também característica importante no estabelecimento das propriedades e na extração do amido. Nas etapas de extração, a velocidade ou facilidade de decantação são aspectos importantes do processo. Os valores encontrados na literatura para densidade a 30°C dos grânulos da fécula de mandioca são 1,4857 g/mL (Ciacco & D'Appolonia, 1977), 1,5186 g/mL (Sarmento, 1994) e 1,5270 g/ml (Giacometto, 1984).

Os grânulos de amido são estruturas semi-cristalinas compostos de macromoléculas lineares e ramificadas arranjadas na direção radial. Essas moléculas formam pontes de hidrogênio pois estão associadas paralelamente o que resulta no aparecimento de regiões cristalinas ou micelares. Assim, os grânulos são birrefringentes mostrando uma cruz de polarização (Cruz de Malta) se observados sob luz polarizada. Em alguns amidos ricos em amilose não é possível observar o fenômeno da birrefringência. Como os amidos cerosos, da mesma forma que os normais, apresentam birrefringência, esta característica está associada à amilopectina (Badenhuizen, 1965). Os grânulos de amido são compostos de camadas diversas que se superpõem ao redor de um ponto denominado hilo, que pode estar no centro do grânulo ou deslocado lateralmente. As camadas que circundam o hilo são resultantes da deposição de amido de diferentes graus de hidratação, resultantes da presença de amilose ou amilopectina. Devido a isto têm índice de refração diferente. Quanto maior a hidratação, mais escura é a camada.

Sendo o ponto de maior hidratação, o hilo é mais escuro. A análise dos grânulos de amido em microscópio com luz polarizada enfatiza a cruz de malta, cruz negra cujos braços se cruzam no hilo. A forma desta cruz é caráter diferencial para amidos obtidos de diferentes matérias-primas além de destacar os casos de grânulos duplos. Pode acontecer, as vezes, que o seu lugar esteja ocupado por uma cavidade que aparece como uma mancha escura quando examinada ao microscópio. Isto ocorre principalmente em grânulos secos e velhos.

Quando cada camada tem largura uniforme, o grânulo se tornará concêntrico ou simétrico; quando a deposição de amido é favorecida em uma direção, o hilo tomará uma posição assimétrica.

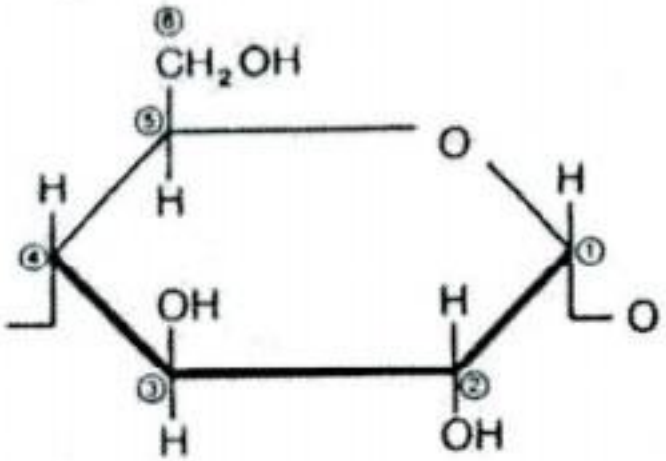
Teorias sobre a composição e estrutura do amido têm dado muitas voltas. Embora a busca esteja longe de ser concluída, a visão atual da estrutura do amido está razoavelmente estabelecida (Van Der Burgt et al., 2000).

6.2. ESTRUTURA QUÍMICA

O amido, polissacarídeo que consiste de resíduos de α-D-glicose apenas e como tal, pode ser considerado uma homoglucana (ou homopolissacarídeo). Entretanto, estruturas hierarquicamente complexas devem ser consideradas no grânulo de amido (Buléon et al., 1998; Waigh et al., 1999).

No amido, as ligações glicosídicas recebem numerações de 1 a 6, como se apresenta na Figura 6.3. Essas numerações facilitam a compreensão das propriedades e reatividade do amido.

O amido, que se apresenta na forma de discretos grânulos com forma e tamanho dependente da sua fonte botânica, é composto basicamente por dois tipos de macromoléculas: amilose e amilopectina. O amido deve muito de sua funcionalidade a estas duas macromoléculas, assim como à organização física das mesmas dentro da estrutura granular (Biliaderis, 1991). A proporção entre amilose e amilopectina é variável com a fonte botânica, o que irá conferir características específicas à pasta de amido.



Fonte: Swinkels (1985)

FIGURA 6.3.
Molécula de glicose.

Além destes dois polímeros principais, alguns estudos têm mostrado a existência de um terceiro componente denominado material intermediário (Wang et al., 1993; Kasemsuwan et al., 1995). A quantidade e estrutura deste material difere de acordo com o tipo e grau de maturação do grânulo de amido (Wang et al., 1993). Segundo Biliaderis (1991) o material intermediário consiste de cadeias lineares com grau de polimerização (DP) variando de 50 a 200 e moléculas levemente ramificadas de baixo peso molecular ($< 10^6$) e com comprimento de cadeia maior que o comprimento da amilopectina normal.

6.2.1. AMILOSE

A amilose é uma molécula essencialmente linear formada por unidades de D-glicose ligadas em $\alpha(1\rightarrow4)$ com um pequeno número de ramificações (Buléon et al., 1998; Curá et al., 1995; Fontaine et al., 1993; French, 1973, 1984; Galliard, 1987; Hizukuri et al., 1981, Wurzburg, 1986a, 1986b). Seu grau de polimerização (GP ou DP em inglês) é controverso e parece ser dependente do vegetal de origem e do estágio de crescimento (French, 1984). Buléon et al. (1998) destacam que existem nos grânulos de amido moléculas de amilose estritamente lineares e outras que apresentam ramificações. Os autores comentam que estudos têm demonstrado um comportamento similar entre essas amiloses quando em solução. Independentemente de serem lineares ou não, têm a mesma reação com iodo, diferenciando-se da amilopectina.

A distribuição de pesos moleculares das moléculas de amilose é variável com as fontes botânicas e também com a forma de extração (Buléon et al., 1998). Os pesos moleculares das moléculas ramificadas são de 1,5 a 3 vezes maiores que aquele das frações lineares. De acordo com esses autores não há variações significativas entre os pesos moleculares médios de amiloses de cereais quando comparadas com as de raízes ou tubérculos.

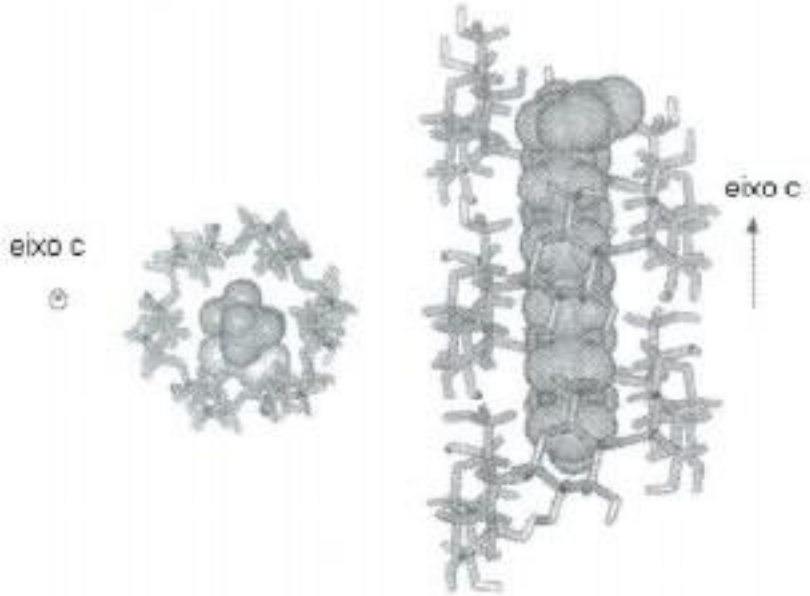
O peso molecular desse polímero é variável com a fonte e as condições de processamento empregadas na extração do amido, podendo conter de 200 a 2000 unidades de glicose (Wurzburg, 1986b). Em uma das extremidades da cadeia polimérica a unidade terminal de glicose apresenta uma hidroxila primária e duas secundárias, assim como um grupamento aldeído redutor na forma de um hemiacetal interno, sendo pois denominado de final redutor da molécula. A extremidade oposta ou final não-redutor, apresenta uma unidade de glicose contendo uma hidroxila primária e três secundárias, sendo que as outras unidades

de glicose do polímero apresentam uma hidroxila primária e duas secundárias (Wurzburg, 1986b).

A amilose apresenta peso molecular de $1,5x10^5$ - 10^6 e tamanho médio da cadeia de aproximadamente 10^3 unidades de glicose. A amilose forma complexo com o iodo, dando coloração azul e é instável em soluções aquosas diluídas, formando um retículo pela propriedade de retrogradação. Mais recentemente passou a ser aceito que a amilose não é completamente linear (Biliaderis, 1991).

A amilose quando obtida como hélices simples co-cristalizadas com compostos tais como iodo, DMSO, álcoois e ácidos graxos é denomiada genericamente de amilose V (Buléon et al., 1998). No caso de complexos amilose-lipídio, acredita-se que a parte alifática do ácido graxo fica no interior da hélice da amilose, conforme ilustrado na Figura 6.4.

A amilose é determinada por diversas metodologias, porém nenhuma é totalmente aceita como ideal. Há variação nos dados da literatura o que comprova a falta de uma técnica completamente confiável para a sua quantificação. Na Tabela 6.5 são mostrados resultados de teores de amilose em várias tuberosas amiláceas obtidos com o emprego de amiloses padrão de duas marcas comerciais disponíveis.



Fonte: Buléon et al. (1998)

FIGURA 6.4.
Representação do modelo molecular de complexos amilose-ácido graxo, mostrando a inclusão da região alifática no interior da hélice simples da amilose

TABELA 6.5.
Teor de amilose % do amido (BS) de plantas amiláceas, usando dois padrões comerciais.

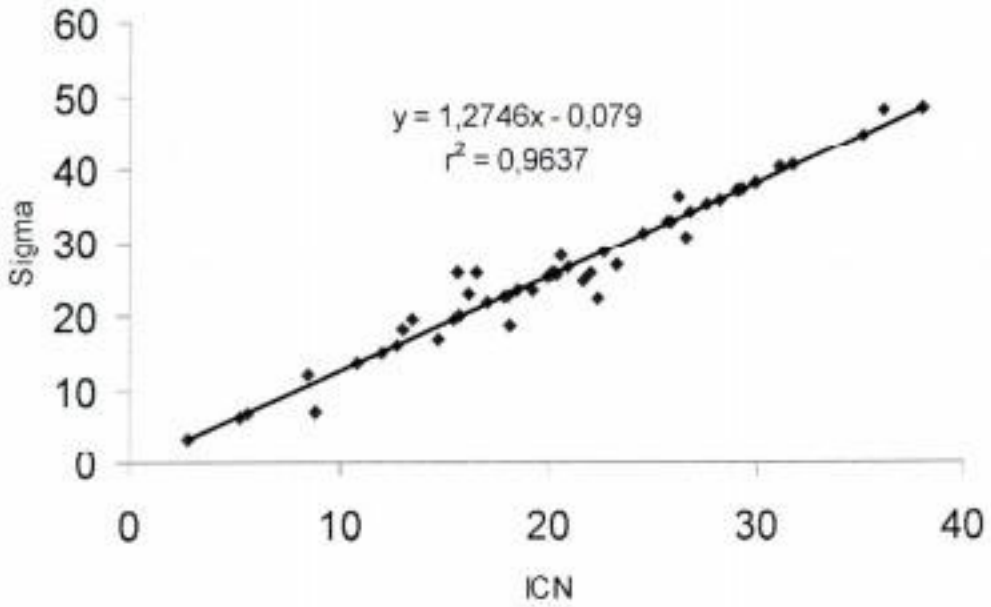
Nome científico Diferentes variedades por espécie	Padrões de Amilose PA	
	ICN	SIGMA
	g/100 de amido (*)	
Arracacia xanthorrhiza	*15,7 ± 0,41*	*19,9 ± 0,53*
A xanthorrhiza	5,6 ± 0,48	6,9 ± 0,61
A xanthorrhiza	20,5 ± 0,66	28,1 ± 0,66
Artocarpus alifa	13,4 ± 0,0	19,6 ± 0,0
Canna indica	31,1 ± 0,15	40,3 ± 0,18
C. indica	36,1 ± 0,65	48,1 ± 0,84
C. indica	35,1 ± 0,33	44,8 ± 0,43
C. indica	38,0 ± 0,19	48,5 ± 0,25
Colocasia esculenta	8,8 ± 0,09	7,2 ± 0,12
C. esculenta	5,2 ± 0,05	6,4 ± 0,07
Dioscorea alata	27,6 ± 2,42	35,2 ± 3,11
D. alata	29,1 ± 1,05	37,2 ± 1,35
D. alata	29,9 ± 0,09	38,2 ± 0,13
D. alata	29,3 ± 0,75	37,4 ± 0,95
D. alata	29,0 ± 1,13	37,0 ± 1,44
D. bulbifera	*31,7 ± 1,08*	*40,5 ± 1,36*
D. esculenta	12,0 ± 0,2	15,1 ± 0,25
D. rotundata	28,2 ± 0,34	35,9 ± 0,43
Ipomoea batatas	17,0 ± 0,2	21,8 ± 0,25
I. batatas	20,3 ± 0,05	25,8 ± 0,12
I. batatas	20,9 ± 0,92	26,6 ± 1,19
I. batatas	15,4 ± 0,48	19,5 ± 0,63
I. batatas	20,2 ± 0,11	25,7 ± 0,29
I. batatas	20,1 ± 0,34	25,6 ± 0,45
I. batatas	14,7 ± 1,58	16,8 ± 0,81
I. batatas	19,9 ± 0,12	25,3 ± 0,14
Manihot esculenta	20,4 ± 0,33	25,4 ± 0,54
M. esculenta	8,5 ± 0,08	12,1 ± 0,19
Maranta arundinacea	*19,2 ± 0,25*	*23,5 ± 0,16*
Maurifia flexuosa	10,8 ± 0,2	13,6 ± 0,25
Musa paradisiaca	22,38 ± 0,11	22,5 ± 0,22

Nome científico Diferentes variedades por espécie	Padrões de Amilose PA	
	ICN	SIGMA
	g/100 de amido (*)	
M. sapiantum	18,12 ± 0,1	18,8 ± 0,23
Oryzae sativa	12,7 ± 0,05	16,1± 0,35
Oxalis tuberosus	20,0 ± 0,3	25,4 ± 0,38
O. tuberosus	23,2 ± 0,43	26,9 ± 0,21
Pachyrrhizus erosus	18,0 ± 0,21	22,7 ± 0,27
Sorghum vulgare	16,1 ± 0,08	22,8 ± 0,29
Solanum tuberosum	26,2 ± 0,85	36,2 ± 0,77
S. tuberosum	16,5 ± 0,2	25,8 ± 0,54
S. tuberosum	24,5 ± 0,3	31,2 ± 0,54
S. tuberosum	21,6 ± 0,22	24,7 ± 0,48
S. tuberosum	26,8 ± 0,14	34,1 ± 0,16
S. tuberosum	22,0 ± 1,15	25,9 ± 1,33
S. tuberosum	26,6 ± 0,24	30,9 ± 0,27
Triticum aestivum	13,0 ± 0,11	18,2 ± 0,19
Tropaeolum tuberosum	25,7 ± 0,48	32,8 ± 0,62
Ullucus tuberosus	18,5 ± 0,78	23,5 ± 1,02
U. tuberosus	25,9 ± 1,18	33,0 ± 1,52
Xanthosoma robustum	2,8 ± 0,00	3,4 ± 0,00
X. sagittifolium	22,6 ± 0,44	28,8 ± 0,57
Zea mays	15,6 ± 0,39	25,8 ± 0,46
Zarria chigua	17,8 ± 0,86	22,6 ± 0,84

(*) X ± IC; X valor médio e IC intervalo de Confiança n=3

Fonte: Bermudez (1997)

É possível observar a variação entre os resultados obtidos com os padrões, embora exista uma forte correlação entre as duas séries de dados.



Fonte: Baseado em Bermudez (1997)

Figura 6.5.
Correlação entre valores de amilose obtidos pela mesma metodologia, mas com diferentes marcas comerciais de padrão, em 52 amostras de 24 fontes botânicas.

A Figura 6.5. mostra que existe uma alta correlação entre os valores de amilose obtidos com qualquer um dos dois padrões comerciais utilizados por Bermudez. Ambos são padrões obtidos de amido de batata. O padrão Sigma tem sido o mais utilizado, e a Tabela 6.5 mostra que ele superestima os valores de amilose, se comparado com o padrão ICN.

Outro fator a ser considerado deve-se ao uso do padrão de amilose e amilopectina de batata ser utilizado para todas as determinações laboratoriais, não levando-se em consideração a diferença estrutural dos grânulos de amido de diferentes fontes. Resultados com amilose e amilopectina extraídas e purificadas de diferentes fontes botânicas poderão corrigir essas distorções, como foi feito por Daiuto, (2000) com padrões de amilose e amilopectina extraídos de amido de mandioca. Os valores de amilose reportados na literatura para amido de mandioca têm sido variáveis de 17,0 a 18,0% (Sarmento; 1997); 13,6 a 23,8% (Rickard et al, 1991), 17,9 a 23,6% (Defloor et al., 1998); 8,5 a 25,4 (Bermudez, 1997).

Em amido extraído de mandioca Daiuto (2000) determinou o teor de amilose utilizando como padrão amilose obtida da própria planta. As leituras das amostras foram tomadas no comprimento de onda obtido para a amilose de mandioca a 590nm e da amilopectina a 550nm, obtidos seguindo metodologia adaptada de Hovenkamp-Hermrlink et al. (1988), enquanto que para batata estes valores são de 618 e 550 nm para os dois polímeros, respectivamente (Hovenkamp-Hermrlink et al., 1988). O teor de amilose encontrado por Daiuto (2000) para as cultivares de mandioca Mico e Branca de Santa Catarina, com 8 meses de idade e início de repouso fisiológico, foi de 23,5 e 16,6%, respectivamente. As mesmas cultivares foram avaliadas por Sarmento (1997) e o teor de amilose encontrado, utilizando-se como padrão amilose de batata, foi de 17,52 e 16,1% para Mico e Branca de Santa Catarina, respectivamente, sendo o amido extraído de plantas com 10 meses de idade e um repouso fisiológico. Os resultados encontrados foram próximos, principalmente para a cultivar Branca de Santa Catarina. Esse fato sugere que a utilização do padrão obtido da própria planta pode ser viável e os resultados confiáveis.

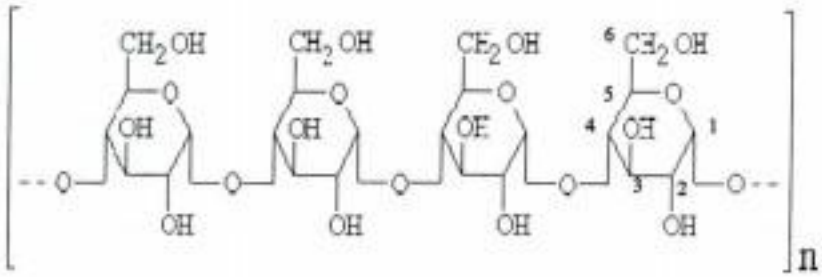
6.2.2. AMILOPECTINA

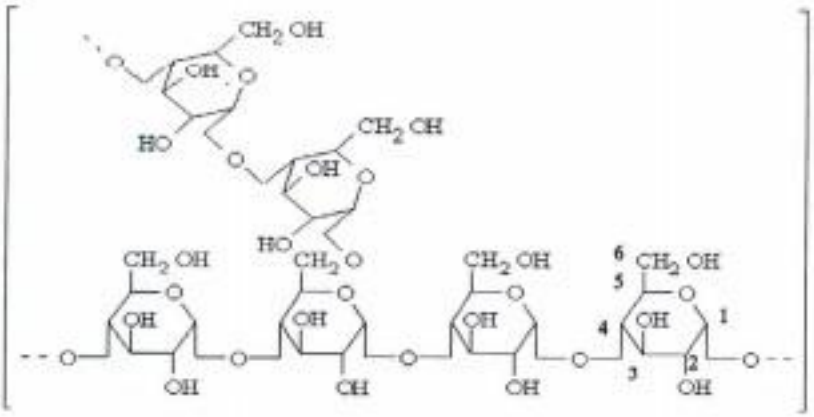
A amilopectina é uma molécula altamente ramificada formada por unidades de D-glicose ligadas em $\alpha(1\rightarrow4)$ e com 5 a 6 % de ligações $\alpha(1\rightarrow6)$ nos pontos de ramificação (Buléon et al., 1998; French, 1984; Lineback, 1984). A grande maioria dos amidos contém 20 - 30% de amilose e 70 - 80% de amilopectina e essa razão varia com a fonte botânica (Wurzburg, 1986b). É composta por centenas de cadeias curtas de $(1\rightarrow4)$-α-D-glucanas que são interligadas pelas ligações $\alpha(1\rightarrow6)$. A amilopectina apresenta um grau de polimerização de cerca de $10^4 - 10^5$, peso molecular da ordem de $(50\text{-}500)\times10^6$ e o comprimento das ramificações é variável mas é comum apresentarem entre 20 e 30 unidades de glicose (Biliaderis, 1991; Wurzburg, 1986b). Em presença de iodo a amilopectina dá coloração avermelhada e é estável em soluções aquosas diluídas (Biliaderis, 1991).

A estrutura fina da amilopectina tem sido assunto de pesquisas durante os últimos anos. Vários modelos estruturais têm sido propostos para explicar o modo das cadeias unitárias arranjarem-se para proporcionar estrutura altamente ramificada (French, 1984; Manners & Matheson, 1981).

A caracterização das frações amilose e amilopectina (Figura 6.6.) tem sido

feita após solubilização e fracionamento do amido (solubilização em DMSO, por exemplo). De maneira clássica, essas moléculas podem ser caracterizadas pelo grau de polimerização (DP), ramificadas ou não, o que afeta a capacidade de ligação com iodo e a susceptibilidade a enzimas assim como a viscosidade intrínseca (Guilbot & Mercier, 1985). Sabe-se que a interação de cadeias lineares de amilose com o iodo gera um complexo de inclusão no qual as moléculas de iodo ocupam a cavidade central da hélice do polissacarídeo, com a formação de cor com absorção máxima a comprimentos de onda entre 620 e 680nm. No caso da amilopectina, a interação com iodo resulta em absorção máxima na região entre 530 e 555nm. A estequiometria da interação iodo-polissacarídeo foi usada para o desenvolvimento de uma titulação potenciométrica ou amperométrica para estimar quantitativamente amilose e amilopectina em amidos (Guilbot & Mercier, 1985).





Fonte: Adaptado de Wurzburg (1986b).

FIGURA 6.6.
Seção da molécula de (a) amilose e (b) detalhe da ramificação da molécula de amilopectina, incluindo a numeração dos carbonos na glicose.

O amido granular é dissolvido sem haver grande inchamento dos grânulos no solvente dimetilsulfóxido (DMSO), sendo que a susceptibilidade a essa solubilização varia de acordo com a fonte botânica. Não ocorre degradação molecular, o que é confirmado por estudo viscométrico de amidos após terem sido solubilizados. Amidos de milho e sorgo normais e cerosos nativos apresentam rápida solubilização em DMSO. Féculas de mandioca e araruta demoram para serem solubilizadas e outros amidos intermediários são lentamente solubilizados. As solubilidades relativas dos amidos são muito similares às susceptibilidades dos grânulos à hidrólise enzimática (Leach & Schoch, 1962).

Enzimas são empregadas para a caracterização das frações amilose e amilopectina. Exo-enzimas como a β-amilase são comumente empregadas para definir a linearidade de α-D-glucanas, pois a β-amilase promove a hidrólise de ligações α(1→4) a partir do final não redutor da cadeia liberando β-maltose. Devido ao fato de que a enzima é incapaz de hidrolisar e de transpor as ligações α(1→6), a β-amilólise, expressa em maltose, é 100% para amilose linear e entre 55 e 58% para a amilopectina (Guilbot & Mercier, 1985). Enzimas desramificadoras altamente purificadas (pululanase e isoamilase, por exemplo) também são utilizadas para elucidar a estrutura fina da amilose e da amilopectina.

A enzima glucoamilase ataca ligações α(1→4) a partir das extremidades não redutoras dos polímeros, liberando moléculas de D-glicose na configuração β. A amiloglucosidase remove moléculas de D-glicose na molécula de amilopectina além do ponto de ramificação. A hidrólise também pode acontecer nas ligações α(1→6), mas em proporção muito menor da que ocorre nas ligações α(1→4) (Guzmán-Maldonado & Paredes-López, 1995).

A estrutura fina da amilose foi estudada por Takeda et al. (1987) a partir do uso sucessivo de β-amilase e isoamilase. Esses autores observaram a existência de duas populações inteiramente distintas, uma estritamente linear e uma segunda caracterizada por uma β-amilólise limite de 40%. Este baixo valor sugeriu que os poucos pontos de ramificação na fração ramificada da amilose, talvez 0,3 a 0,5% do total de ligações (Whistler & BeMiller, 1997), estariam localizados próximos ao terminal redutor. As β-limite dextrinas das amiloses ramificadas também mostraram propriedades tais como capacidade de ligação com iodo e peso molecular próximas àquelas apresentadas pela amilose original e eram completamente diferentes daquelas da amilopectina. O número médio de cadeias secundárias ligadas aos pontos de ramificação ocasionais α(1→6) variaram de 4 a 18. Hizukuri et al. (1997) encontraram uma média de 2 a 8 pontos de ramificação por molécula, com cadeias ramificadas contendo de 4 a mais que

100 unidades glicosil. Através do fracionamento das β-limite dextrinas, esses autores concluíram que a amilose ramificada possui alguns pequenos *clusters* de cadeias menores. As ramificações são separadas por grandes distâncias, permitindo às moléculas agirem como se fossem essencialmente lineares, não alterando significativamente o comportamento das cadeias de amilose em solução, o qual permanece idêntico àquele das cadeias estritamente lineares (Whistler & BeMiller, 1997; Buléon et al., 1998).

A ação de enzimas amilolíticas sobre grânulos de amido tem sido estudada e os amidos classificados em função da susceptibilidade. Em ordem decrescente de susceptibilidade são citados os amidos de milho ceroso, mandioca, sorgo ceroso, sorgo, milho, arroz, sagú, araruta e batata. Leach & Schoch (1961) observaram dois padrões de degradação: erosão e fragmentação extensiva dos grânulos de amido de milho e sorgo (normais e cerosos) e destruição seletiva de grânulos dos outros amidos.

O uso de enzimas pode auxiliar a elucidação da estrutura sub-microscópica e arquitetura interna dos grânulos de amido (Rosenthal et al., 1974). Os de amido de mandioca, entre os amidos de outras fontes botânicas que não os cereais, são dos menos resistentes a degradação enzimática (Rickard et al., 1991). Vários tipos de enzimas, concentrações e tempos de incubação têm sido usados para avaliação do grau de hidrólise da fécula de mandioca (Leach & Schoch, 1961; Franco et al., 1988). A glucoamilase tem sido bastante usada como instrumento para compreensão da estrutura do grânulo, na pesquisa básica sobre ligações e catálise de substratos sólidos para amilase. A suscetibilidade dos grânulos pela glucoamilase não está relacionada apenas com a fonte botânica do amido, mas também com a fonte da enzima (Noda et al., 1992).

Não está claro se é a amilose ou a amilopectina a fração mais atacada quando se faz o tratamento enzimático de grânulos de amido. Yamada et al. (1995) citam que a amilose pode existir nos grânulos de maneira independente da amilopectina o que parece sugerir que essas moléculas lineares predominam na fração amorfa. Sendo assim, consideram que grânulos tratados com amilases poderão apresentar menores teores de amilose. Esses autores estudaram os componentes de grânulos porosos de amido de milho tratados com amilases e concluíram, entretanto, que as enzimas atacaram indistintamente regiões amorfas e cristalinas e que a fração amilose parece estar distribuída homogeneamente nas regiões amorfas e cristalinas dos grânulos.

A estrutura dos componentes do amido tem sido extensivamente estudada devido principalmente às suas diferentes funcionalidades, as quais determinam o compor-

tamento do amido natural ou modificado nos mais diversos processos industriais.

Soluções de amilose podem ser facilmente caracterizadas por cromatografia de exclusão por tamanho, ligada em série a um detector multi-ângulo de espalhamento de luz laser (SEC-MALLS). Contudo, as diferenças hidrodinâmicas entre amilose (R_G 7-22 nm) e amilopectina (R_G 21-75 nm) não favorecem uma completa resolução entre componentes e o uso de detectores combinados devem proporcionar acesso direto à completa distribuição de peso molecular do amido, melhor que de cada componente separadamente (Buléon et al., 1998).

A molécula de amilose se apresenta na forma helicoidal e em função dessa formação de hélices os filmes e fibras formados por ela são mais elásticos que aqueles formados por moléculas de celulose (Whistler & BeMiller, 1997). O interior da hélice é lipofílico contendo predominantemente átomos de hidrogênio, enquanto os grupos hidroxil permanecem na parte externa da mesma. Yu et al. (1996) demonstraram que a complexação da amilose com moléculas de iodo é feita com cadeias poliiodídicas mais longas tais como I^{3-}_{9}, I^{3-}_{11}, I^{3-}_{13} e I^{3-}_{15} e não observaram a participação de I_2 na cadeia poliiodídica.

A grande maioria dos trabalhos que reportam o teor de amilose de amidos, na realidade reportam o teor de amilose aparente. A amilose estimada é denominada amilose aparente devido a ocorrência de amiloses de cadeias curtas que subestimam o teor de amilose, e amilopectinas de cadeias ramificadas externas mais longas que superestimam este teor (Shannon & Garwood 1984). Kasemsuwan et al. (1995) observaram que cadeias ramificadas longas de amilopectina interagem com iodo resultando em maior afinidade do amido pelo iodo. Assim amilopectinas contendo cadeias ramificadas longas causam uma superestimação do teor de amilose no amido quando este é determinado por titulação com iodo ou pelo método *blue value* (Jane et al., 1999). No entanto, muitos autores se referem ao teor de amilose aparente como sendo aquele obtido de amidos que não foram previamente desengordurados. Os lipídios estão presentes principalmente nos amidos de cereais e eles diferem em quantidade e tipo. Assim, amido de milho contém pequenas quantidades de ácidos graxos livres, enquanto amido de arroz contém lisolecitina e o teor de lipídios é muito baixo em cereais cerosos e maior em amidos com altos teores de amilose (Morrison, 1995).

Os amidos de tuberosas, por conterem baixos teores de lipídeos, devem ser menos propensos a este fenômemo.

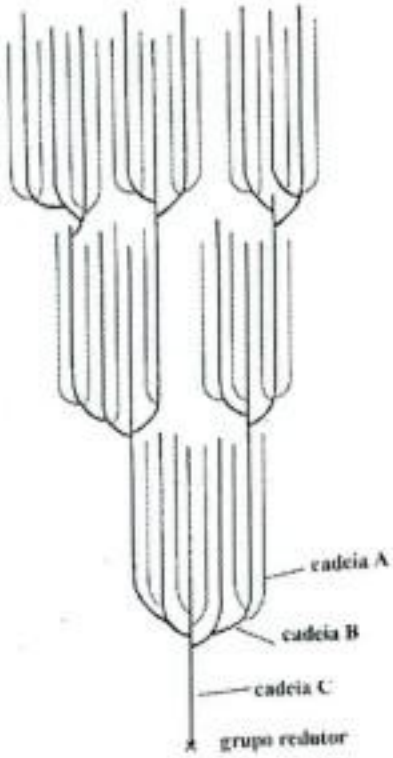
Ácidos graxos livres e lisofosfolipídios também formam complexos de inclusão com amilose. A prova de que estes complexos realmente existem no

amido natural e que eles não são artefatos formados durante isolamento do amido foi obtido usando ^{13}C-CP/MAS-NMR (13C nuclear magnetic resonance / spectra) (Morrison, 1995). Além disso, Morrison et al. (1993) observaram que os lipídios não estavam distribuídos uniformemente através da fração amilose e que provavelmente existiriam dois tipos de amilose: amilose complexada com lipídios (LAM) e amilose livre de lipídios (FAM). Para esses autores amilose aparente é aquela determinada na presença dos lipídios do amido, os quais interferem na afinidade com iodo e é definida como sendo FAM, enquanto a diferença entre amilose total (medida em amidos desengordurados) e amilose aparente seria o mesmo que LAM. Os complexos de amilose com a maioria dos lipídios são insolúveis e amorfos (tipo I), mas eles podem ser anelados numa forma semicristalina (tipo II). Complexos do tipo I, que são mais freqüentes na maioria dos cereais geralmente se dissociam sob aquecimento em água a 94-100°C (Raphaelides & Karkalas, 1988), enquanto complexos do tipo II, normalmente encontrados em amidos após gelatinização se dissociam entre 100-125°C (Morrison, 1995).

A elucidação da estrutura fina da amilopectina de amidos tem sido tema de muitas investigações envolvendo medidas tais como comprimento médio de cadeias, razão de cadeias A-B e o comprimento das cadeias internas e externas (Wang et al., 1993).

Uma molécula de amilopectina consiste de uma cadeia principal C, que carrega o grupo redutor da molécula, e numerosas cadeias ramificadas denominadas cadeias A e B (Figuras 6.7 e 6.9). As cadeias A são aquelas que são conectadas a outras cadeias via ligações $\alpha(1\rightarrow6)$, mas não carregam qualquer ramificação. Cadeias B são aquelas conectadas à outras cadeias também via ligações $\alpha(1\rightarrow6)$, também que possuem uma ou mais cadeias A ou B, ligadas a ela através de ligações $\alpha(1\rightarrow6)$.

French (1973) e Robin et al. (1974) propuseram um modelo para a amilopectina, no qual os *clusters* ou cachos, associados de cadeias A de 60 Å de comprimento (DP = 15) passariam a constituir uma camada cristalina com 60 Å de espessura na direção do eixo da cadeia. Tais *clusters* associados constituiriam a fração dos grânulos de amido resistentes ao ácido. As áreas intercristalinas entre os sucessivos *clusters* ou camadas cristalinas conteriam a maior parte das ligações $\alpha(1\rightarrow6)$ bem mais susceptíveis ao ácido. No entanto, existem variações deste modelo proposto por outros autores (Manners & Matherson, 1981; Hizukuri, 1986; Bertoft, 1989) e ainda não está claro se ele se aplica a todas as amilopectinas independente da fonte botânica.



Fonte: Eliasson et al. (1987)

FIGURA 6.7.
Diagrama da estrutura molecular da amilopectina em forma de *clusters*

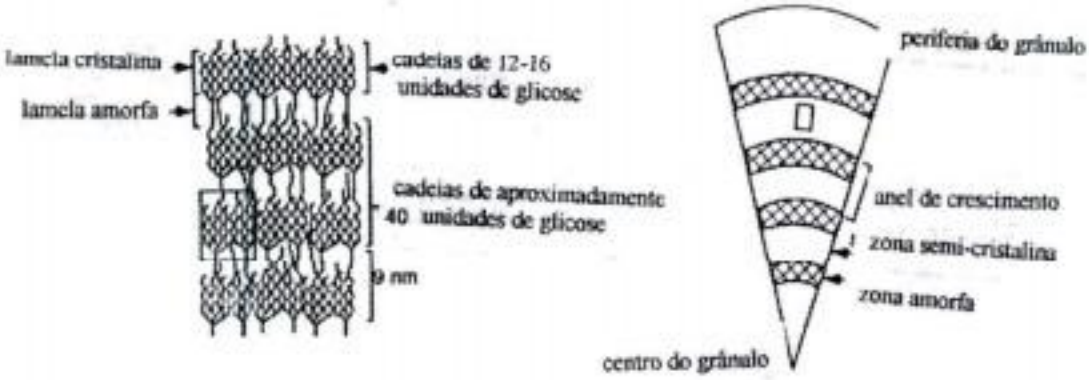
O sucesso do modelo tipo *cluster* proposto por French (1973) e Robin et al. (1974) é explicado por sua habilidade em considerar a maior viscosidade da amilopectina quando comparada ao glicogênio e o envolvimento da cadeia de amilopectina na cristalinidade para o padrão de degradação mostrado pelas α-amilases. A cristalinidade do grânulo de amido que gira em torno de 15 a 45% se deve basicamente à amilopectina (Zobel, 1988), e pode ser caracterizada por difração de raio X em três padrões principais A, B, e C, como conseqüência do empacotamento em dupla hélice das cadeias ramificadas deste polímero.

As cadeias de amilopectina dentro dos grânulos estão radialmente arranjadas com seus grupos terminais não redutores em direção à superfície, e estas são organizadas alternando áreas cristalinas e amorfas com periodicidade de 9nm (Jenkins et al. 1993), como mostra o esquema na Figura 6.8. De acordo com

Ball et al.(1996) e Smith et al. (1997) cada *cluster* contém uma região com pontos de ramificação (área amorfa) e uma região com segmentos curtos da cadeia de amilopectina que forma duplas hélices (área cristalina).

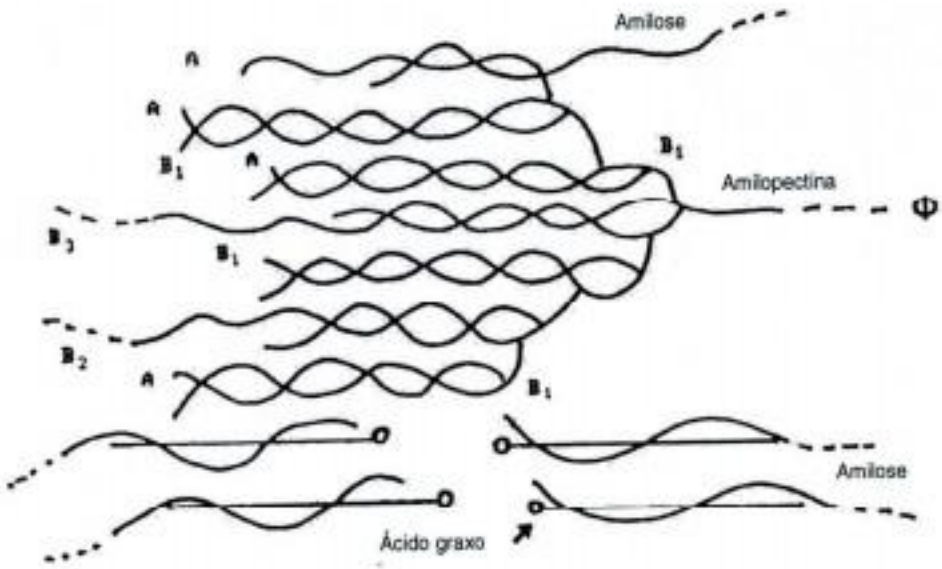
Cadeias de uma ou mais moléculas de amilopectina interligam-se em duplas hélices, as quais empacotam-se numa lamela. Os pontos de ramificação podem realmente favorecer a formação das duplas hélices. Se a distância repetida para os resíduos de glicose em uma hélice é de ~ 0,35 nm, o tamanho do cristal deverá ser de ~ 5,3 nm na direção axial, fornecendo uma base para cristalinidade do grânulo (Zobel, 1988; Imberty, 1991).

O modelo esquemático na Figura 6.9 sugere uma possível disposição molecular nos grânulos de amido de milho normal. Duplas hélices são mostradas em *clusters* que podem dar um empacotamento cristalino tridimensional revelado por difração de raio-X. Os segmentos da cadeia A formam duplas hélices com outras cadeias A ou com cadeias B ramificadas; Cadeias B_2 e B_3 conectam dois e três *clusters* respectivamente. O único grupo redutor termina numa cadeia C (Zobel, 1992 apud Zobel & Stephen, 1995).



Fonte: Smith et al. (1997)

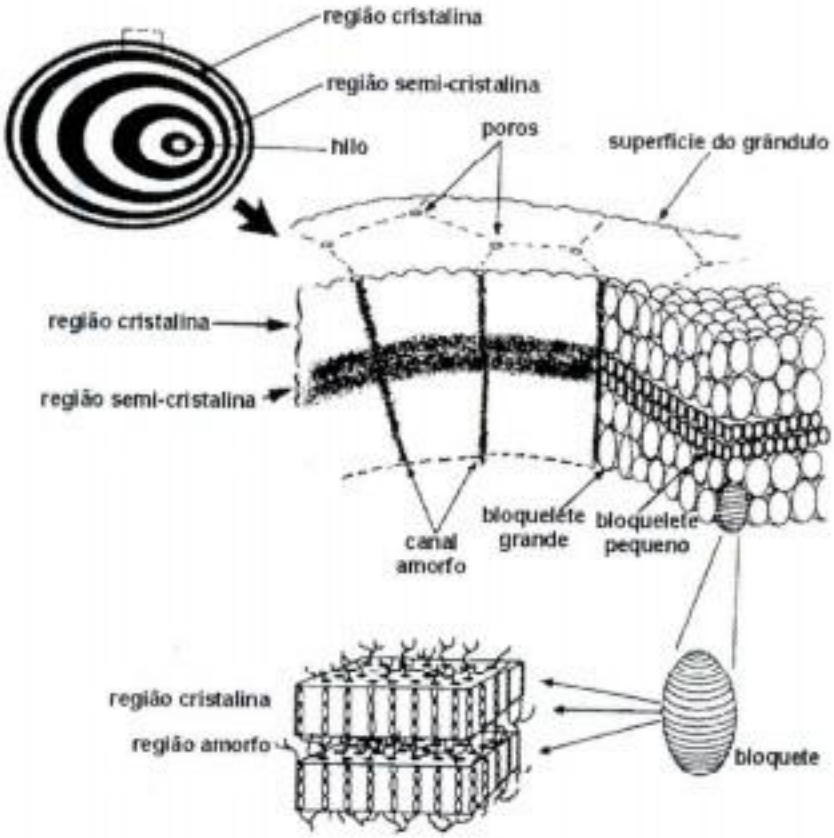
FIGURA 6.8.
Representação esquemática da organização molecular da amilopectina (modelo *cluster*) no grânulo de amido.



Fonte: Zobel & Stephen (1995)

FIGURA 6.9.
Estrutura da amilopectina de milho normal em *cluster* e as cadeias laterais A e B.

Gallant et al. (1997) sugeriram que as camadas cristalinas e amorfas da amilopectina são organizadas dentro de estruturas maiores mais ou menos esféricas chamadas bloquetes (Figura 6.10). O diâmetro desses bloquetes seria de 20 a 500 nm dependendo do tipo de amido e sua localização no grânulo e teria um papel importante na maior ou menor resistência dos amidos à ação enzimática. Assim, a amilopectina estaria localizada no grânulo em regiões cristalinas e semi-cristalinas e nesta última os bloquetes seriam menores, e a cristalinidade da amilopectina seria reduzida, principalmente devido a seu maior envolvimento com a amilose. Na região semi-cristalina os bloquetes seriam menores (20-50nm de diâmetro) indicando organização cristalina menor (Gallant et al., 1997). Estudos de degradação enzimática nos grânulos de amido em conjunto com observações em SEM (Gallant et al., 1992) indicam que grânulos de amidos mais resistentes como os de "*amylomaize*" possuem bloquetes maiores (50-500nm) do que os amidos menos resistentes. O tamanho do bloquete parece ser fator importante na resistência do grânulo de amido, no entanto, outros fatores como teor de amilose, localização e interação com amilopectina também são relevantes.



Fonte: Adaptado de Gallant et. al (1997) por Daiuto (2000)

FIGURA 6.10.
Representação esquemática dos bloquetes.

A distribuição do comprimento de cadeias ramificadas da amilopectina é um dos parâmetros mais importantes no entendimento da relação entre a estrutura química e as propriedades funcionais do amido. Enzimas desramificantes como isoamilase ou pululanase são usadas para hidrolisar as ligaçõcs $\alpha(1\rightarrow6)$ e fornecer pequenas cadeias lineares que são denominadas de (S) - cadeias curtas consistindo das cadeias mais externas A ou mais internas B com um DP variando de 14 a 18; (L) - cadeias B longas mais internas de DP 45 a 55, e umas poucas cadeias B com DP acima de 60. A razão L/S foi estimada em 5 para amilopectinas de padrão cristalino tipo B (amido de batata) e em 8-10 para amilopectinas de padrão cristalino tipo A (amidos de cereais) (Buléon et al., 1998).

Muitas técnicas têm sido aplicadas para o estudo da distribuição do comprimento de cadeias ramificadas, e as mais comuns são cromatografia de permeação em gel (GPC) (Robin et al., 1974; Wang et al., 1993; Wang & White, 1994; Franco & Ciacco, 1997, Franco et al., 1998), cromatografia de exclusão por tamanho de alta performance (HPSEC), (Wang & White, 1994; Wong & Jane, 1997; Lin & Czuchajowska, 1997;You et al., 1999); cromatografia de troca iônica de alta performance (HPAEC) (Kasemsuwan et al., 1995; Wong & Jane, 1997; Sasaki & Matsuki, 1998; Jane et al., 1999; Song & Jane, 2000).

Distribuições de cadeias ramificadas polimodais têm sido reportadas por Hizukuri et al. (1986). De 11 amilopectinas de diferentes fontes botânicas analisadas, os cromatogramas exibiram ondas periódicas de DP 12, exceto para amilopectinas de *Canna edulis* e *Dioscorea* que mostraram ondas periódicas de DP 15. Amilopectinas com alta quantidade de cadeias ramificadas de DP 6-12 mostraram difrações de raio X dos grânulos de amido do tipo A, enquanto aquelas que apresentaram baixas quantidades de frações de DP 6 -12 apresentaram padrões de difração do tipo B. As cadeias curtas de DP 6 -12 parecem exercer um importante papel na determinação do polimorfismo dos cristais de amido (Hizukuri et al., 1997). Sem dúvida o mais importante detalhe desta molécula ramificada é que as cadeias curtas S são encontradas em discretos *clusters* (Buleon et al., 1998). Jane et al. (1999) investigaram 21 amidos de diferentes fontes botânicas e com diferentes padrões de cristalinidade e observaram, através de HPAEC com detector de pulso amperométrico, que cada amido tinha um perfil diferente de distribuição de comprimento de cadeias ramificadas da amilopectina. Amidos com padrão de cristalização tipo B possuiam maiores proporções de cadeias longas que os de padrão tipo A ou C. Apesar de algumas tendências das distribuições de comprimento de cadeias ramificadas da amilopectina serem observadas para amidos com o mesmo padrão cristalino, cada amido tinha seu próprio perfil de distribuição.

A molécula de amilopectina possui um dos maiores pesos moleculares (10^7 - 10^9) com a maioria na faixa de 10^8. Contudo, a real distribuição de peso molecular permanece desconhecida, já que todas as fases cromatográficas comerciais disponíveis são incapazes de fracionar este polímero com base no peso molecular (Buleon et al., 1998). Devido a seu caráter ramificado, amilopectinas tem baixa viscosidade intrínseca (120-190 ml/g), apesar de seu gigantesco peso molecular.

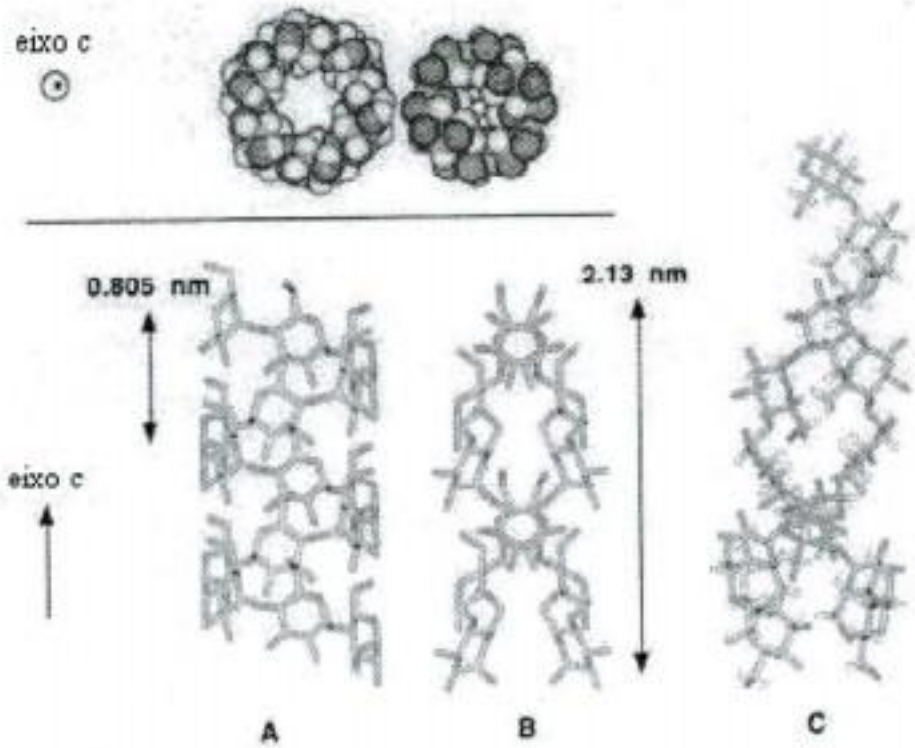
Apesar de extensivas investigações sobre a estrutura da amilopectina, muito ainda tem que ser feito para sua completa elucidação, já que a arquitetura deste

polímero é fundamental para explicar as suas propriedades físico-químicas. Mecanismos de cristalização, biossíntese e organização da amilopectina dentro dos grânulos de amido poderiam ser descritos a partir do conhecimento detalhado da estrutura molecular interna deste polímero (Buléon et al., 1998).

6.3. ESTRUTURA CRISTALINA

Grânulos de amido apresentam estruturas cristalinas, que proporcionam padrões específicos de difração de raio X, sendo classificados como dos tipos A, B ou C (Katz & Van Itallie, 1930). A forma polimórfica do tipo C é considerada uma mistura das do tipo A e B. O tipo C pode ainda ser classificado como C_a, C_b e C_c de acordo com sua proximidade com as estruturas típicas do tipo A ou B (Rosenthal et al., 1974).

Segundo Roger & Colonna, 1992, citados por Mestres (1996), as partes lineares dos dois polímeros formam hélices com seis moléculas de glucose em cada ciclo (Figura 6.11). Esta é uma propriedade muito importante para explicar os estados físicos do amido. No caso da amilopectina os enlaces $\alpha(1\rightarrow6)$ são pontos de ruptura para formação da hélice e unicamente hélices curtas podem ser formadas com as partes lineares da molécula. Por outro lado na amilose, constituída principalmente de cadeias lineares, as hélices podem estar constituídas de 120 moléculas.



Fonte: Buléon et al., 1998.

FIGURA 6.11.
Conformação em hélice dos componentes do amido:
(A) hélice simples com seis moléculas de glucose (ciclo = 0,805nm);
(B) hélice simples invertida (ciclo= 2,13nm);
(C) hélice dupla entre duas cadeias curtas na amilopectina.
A visão superior dos modelos revela que apenas a hélice simples tem uma cavidade no centro, ausente na dupla.

O arranjo da amilose e da amilopectina nos grânulos leva à formação de zonas de deposição mais ou menos densas. A região onde concentra-se a amilopectina é mais densa ou cristalina. Sendo mais compacta, dificulta a entrada de moléculas como as de água e enzimas, apresentando-se portanto mais resistente ao processo de hidrólise.

Segundo French, 1981, citado por Mestres (1996) é na amilopectina, ou mais exatamente na parte linear desta molécula, que se origina a cristalinidade do amido. As moléculas se estruturam em uma disposição radial e os cristais também.

Os cristais têm espessura de 50 Å aproximadamente e crescem tangencialmente ao grânulo. Duas zonas cristalinas são separadas por uma zona amorfa, que tem espessura de aproximadamente 20 Å, constituída pela zona ramificada da molécula de amilopectina. A configuração tangencial das estrias dos cristais explica o fenômeno da cruz (Cruz de Malta) de birrefringência, que se observa em todos os grânulos de amido, sob luz polarizada. Esses fenômenos fazem com que amidos de diferentes fontes botânicas tenham forma e tamanho específicos.

Segundo Mestres (1996), no amido nativo, as hélices se agregam para formar cristais. Com a difração de raio X é possível evidenciar e definir os tipos de arranjos segundo a posição dos picos de difração, conforme mostra a Tabela 6.6.

TABELA 6.6.
Formas, diâmetros e tipos de cristalinidade de amidos obtidos de espectros de raio X.

Origem botânica	Tipo cristalino	Cristalinidade %	Forma	Diâmetro µm
CEREAIS				
Milho	A	40	Poliédrico	5 a 25
Arroz	A	40	Poliédrico	3 a 8
TUBEROSAS				
Mandioca	CA=A+B	40	Esférico e hemisférico	5 a 35
Batata	B	25	Elipsoidal	15 a 100

Fonte: Mestres (1996)

Grânulos de amido no estado nativo apresentam cristalinidade entre 15 e 45%, sendo que o valor encontrado para os grânulos de amido de raízes de reserva de mandioca é de 38% (Zobel, 1988).

O modelo proposto por Morrison (1995) para a estrutura granular de amido consta de moléculas de amilopectina radialmente orientadas, formando camadas essencialmente contínuas de material cristalino alternando com faixas amorfas estreitas onde pontos das cadeias ramificadas estão concentradas. A novidade é que a continuidade, e portanto a força, destas camadas pode explicar vários fenômenos que ocorrem com o amido. Morrison (1995) acredita que a amilose e alguma amilopectina estejam localizadas na faixa de zonas amorfas entre as camadas. Algumas conexões físicas entre o material amorfo adjacente a

uma camada cristalina são possíveis, por exemplo através das moléculas de amilopectina que podem atravessar ambas as regiões. Tem sido sugerido que parte das moléculas de amilose pode formar hélices duplas curtas com cadeias externas de amilopectina nas camadas cristalinas. No entanto experimentos de lixiviação indicam que a maioria da amilose deve ser amorfa e não conectada, ou que as seções em helicóides devem ser facilmente dissociadas durante a lixiviação à quente.

Os grânulos de amido, por serem parcialmente cristalinos, proporcionam padrões específicos de difração de raio X. Estes padrões de cristalinidade para amidos no estado nativo são variáveis com as fontes vegetais. O padrão A é característico do amido de cereais, o padrão B do amido de tubérculos, de frutas, de milho com alto teor de amilose e dos amidos retrogradados. O padrão C, uma mistura de A e B, é característico do amido de leguminosas (Biliaderis, 1991). Os padrões de cristalinidade são definidos com base nos espaços interplanares e intensidade relativa das linhas de difração do raio X (Zobel, 1964). De acordo com este autor, o padrão de cristalinidade tipo A é aquele que apresenta picos fortes nos espaços interplanares (d) de 5,8 ; 5,2 ; 4,9 e 3,8 Å (angstrons). O tipo B apresenta um pico de intensidade forte a 5,2 Å e vários de intensidade média de 15,8 ; 6,2 ; 4,0 e 3,7 Å. O tipo C apresenta semelhança com o padrão A, tendo um pico adicional a 15,4 Å de intensidade fraca.

A utilização de dados de difração de raio X de cadeias de amilose contribuiu para a interpretação dos espectros de difração de amidos nativos. Sarko & Wu (1978) propuseram uma estrutura cristalina para amilose A e B, baseadas em hélices duplas, de fios paralelos, voltadas para o lado direito, com 2x6 unidades glicosídicas por volta. Na unidade celular estas duplas hélices encontram-se empacotadas. A mesma conformação de duplas hélices de fios paralelos é encontrada nos polimorfos A e B. Entretanto, estes diferem no empacotamento cristalino das hélices e no teor de água. A amilose A apresenta uma unidade celular ortorrômbica, com 8 moléculas de água e a amilose B, uma unidade celular hexagonal com 36 moléculas de água ocupando um canal central. A estrutura C é simplesmente uma mistura das unidades celulares A e B e é portanto, intermediária entre as formas A e B na densidade de empacotamento. As estruturas A e B observadas são idênticas às dos grânulos de amido correspondentes.

Posteriormente Eliasson et al. (1987) apresentaram várias evidências de que as regiões cristalinas dos grânulos de amido são constituídas por amilopectina, enquanto a região amorfa, principalmente pela amilose. As variedades cerosas,

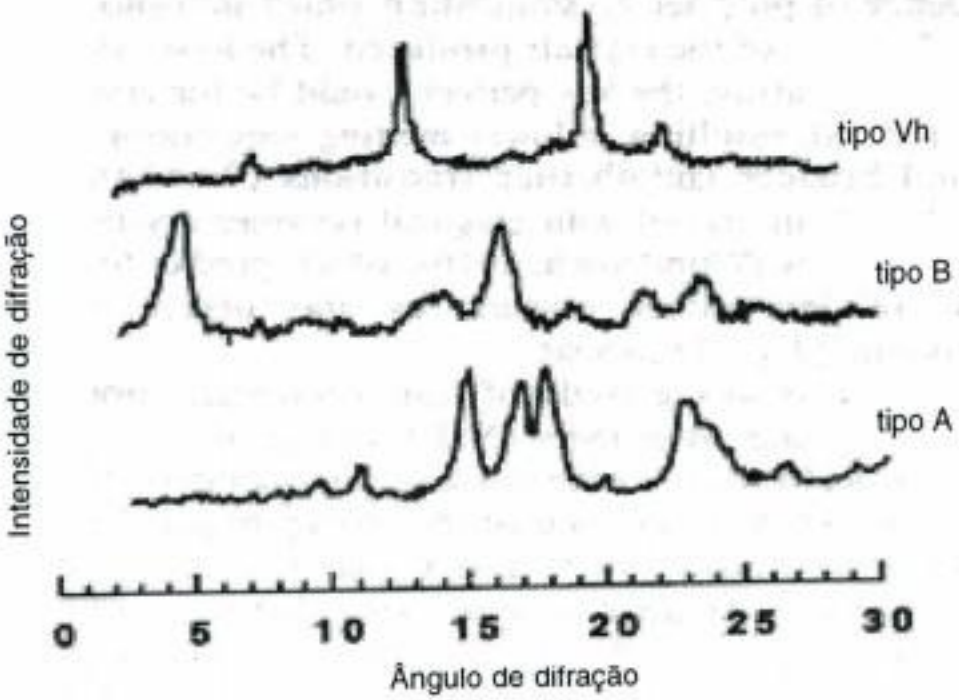
ou "*waxy*", de amido, que são compostas de aproximadamente 100% de amilopectina, proporcionam o mesmo padrão de difração de raio X que os amidos normais, enquanto que as variedades de alto teor de amilose apresentam uma cristalinidade muito pequena. Além disto, a amilose pode ser lixiviada para fora do grânulo de amido sem afetar o padrão de raio X. No trabalho de revisão de Imberty et al. (1991) a respeito dos modelos tridimensionais das zonas cristalinas e amorfas dos grânulos de amido, conclui-se que uma das conformações de energia mais baixas da cadeia amilósica flexível leva a fios únicos, que prontamente formam duplas hélices rígidas. Por sua vez, estas duplas hélices associam-se em pares que permanecem unidos, estabilizados por pontes de hidrogênio e forças de van der Waals. Estes pares associam-se para formar as estruturas A e B, dependendo do tamanho da cadeia e do teor de água. A amilopectina, ramificada, forma duplas hélices ordenadas com certa facilidade, embora a ramificação por si mesma pareça ocorrer em zonas amorfas.

Segundo Mestres (1996) os grânulos de amido apresentam as seguintes características de cristalinidade quanto ao tipo :

- **Tipo A** - apresentam maiores picos de intensidade de refração para os ângulos a 2 Å a 15, 17, 18 e 23 Å, sendo típicos dos amidos de cereais.

- **Tipo B** - apresentam maiores picos de intensidade de refração para os ângulos a 2 Å a 5,6, 15, 17, 22 e 23° Å sendo mais comuns nos amidos de tuberosas, mas o representante mais típico é o amido de batata, com o pico 5,6 Å.

- **Tipo C** - é uma mistura dos precedentes sendo o amido de mandioca um exemplo típico. Classifica-se do tipo C com características de A e B, mas predominantemente de A.



Fonte: Buléon et al., 1998

FIGURA 6.13.
Difratogramas de raio X mostrando os tipos A, B e V_h.

Quando a amilose estiver complexada com compostos orgânicos, água ou iodo, o tipo V pode aparecer. Diferentemente dos tipos A e B, o V pode existir na forma anidra (V_a) e hidratada (V_h) (Guilbot & Mercier, 1985).

Segundo Imberty & Peres, 1988 e Imberty et al., 1988, citados por Mestres (1996) todos os amidos são semi-cristalinos e a cristalinidade é calculada a partir da área dos picos de difração, sendo de cerca de 40% para a maioria dos amidos. A interpretação dos picos de difração de raio X permite calcular a estrutura molecular dos tipos cristalinos. As conclusões entretanto são ainda bastante discutíveis. O modelo mais aceito é o de que cada série da hélice é constituída de seis moléculas de glicose por passo. As hélices se dispõem paralelamente para formar os cristais. É a organização das hélices que diferencia os tipos cristalinos.

A birrefringência óptica e as propriedades de difração de raio X fornecem uma ampla evidência de uma estrutura ordenada no amido. Esta estrutura é formada por camadas concêntricas ordenadas, que podem ser observadas por microscopia eletrônica dos grânulos de amido submetidos a tratamento ácido ou pela digestão parcial por alfa amilase. Esta técnica consolida a hipótese de que o grânulo possui regiões cristalinas, mais ordenadas e regiões amorfas, nas quais as cadeias poliméricas estão menos ordenadas e portanto mais susceptíveis ao ataque ácido ou enzimático (Galliard & Bowler, 1987). As áreas cristalinas do amido mantêm a estrutura do grânulo, controlam o seu comportamento na água e o tornam relativamente resistente ao ataque enzimático e químico (Ciacco & Cruz, 1982; Biliaderis, 1991). De acordo com Biliaderis (1991) a fase gel ou região amorfa, em contraste com a cristalina, é menos densa, mais susceptível às modificações químicas e enzimáticas e absorve água mais prontamente em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização. A difusão de pequenas moléculas no interior do grânulo e a expansão, com a hidratação, são propriedades também associadas com a fase amorfa ou de gel. Em função da estrutura fina da amilopectina não existe uma demarcação forte entre as regiões cristalinas e amorfas do amido. Por outro lado, uma variação estrutural é esperada entre as regiões cristalinas bem desenvolvidas e as regiões altamente desordenadas. Neste tipo de estrutura supramolecular, as fases cristalinas e amorfas são interdependentes. De acordo com Imberty et al. (1991) o conceito de que a molécula de amilopectina é o composto cristalino dos grânulos, com cadeias curtas e ramificadas, formando organizações locais, é compatível com o modelo "*cluster*" da amilopectina, proposto por French (1984), Robin et al. (1974) e Manners & Matheson (1981). Para Jenkins et al. (1993), a cristalinidade está também associada ao componente ramificado do grânulo de amido. Acredita-se que as ramificações da amilopectina se cristalizam *in vivo* durante a biossíntese do grânulo. Deve-se destacar que após a dispersão em água de amilopectina isolada é praticamente impossível re-cristalizá-la, sendo as ramificações, nesse caso, desfavoráveis à cristalização (Guilbot & Mercier, 1985).

6.4. OUTRAS CARACTERÍSTICAS DO GRÂNULO DE AMIDO

Por muito tempo, a estrutura do grânulo de amido foi considerada suficientemente esclarecida; no entanto, estudos têm apresentado estruturas ainda pouco elucidadas. BeMiller (1997) cita a presença de poros na superfície de alguns

grânulos. No caso dos grânulos de amido de sorgo, esses poros atingem o interior do grânulo, formando túneis penetrando provavelmente até uma cavidade no hilo. O interessante desses túneis é que eles aumentam a área de atuação possível dos reagentes químicos e de enzimas. Outros aspectos relevantes do grânulo de amido são o tipo de organização interna e a natureza do envoltório externo. Existem diferentes níveis de organização nos grânulos de amido, que vão desde áreas desorganizadas até estruturas supermoleculares. A quantidade dos vários tipos de estrutura está relacionada com a facilidade e o grau de inchamento do grânulo. O autor indica que o grau de inchamento controla a eficiência de reações e a quantidade de substituição com reagente. Outro aspecto levantado por BeMiller (1997) é o fato da parte externa do amido diferir da parte interna, apesar de ter igual composição química. O objetivo da maioria das reações de "*cross-linking*" é de reforçar o envoltório externo do amido e aumentar a quantidade e a integridade das partículas depois da gelatinização, uma vez os grânulos rompidos.

Capítulo 7

CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO AMILÁCEA

7.1. INTRODUÇÃO

O amido de batata doce apresenta uso limitado a alguns países como o Japão e China. Na China é comum a extração de amido de araruta e de inhame, sendo o de araruta comercial (Cereda, 2000). A fécula de mandioca é, entre as tuberosas, aquela mais citada na literatura.

Segundo Moorthy (1994), o amido de mandioca tem sido usado há muito tempo em diversas partes do mundo. Na Tabela 7.1 são apresentados dados sobre a composição química de amostras de amido de mandioca, segundo informações da literatura.

TABELA 7.1.
Composição química de amido de mandioca nativo.

Componente (% p/p)					Referência
Carboidratos	Proteína	Lipídios	Fibras	Cinzas	
98,2	0,34	-	-	0,36	Camargo et al. (1988)
98,4	0,49	0,13	0,15	0,24	Osunsami et al. (1989)
-	0,03-0,60	0,08-1,54	-	0,02-0,33	Rickard et al. (1991)
98,1	0,38	0,22	0,62	0,14	Cereda et al. (1995)
-	0,14	0,22	0,38	0,14	Sarmento (1997)
99,2	0,41	0,13	0,09	0,21	Franco & Tavares (1998)
-	0,15-0,30	< 0,01	-	0,08-0,15	Sriroth et al. (1999)

A disponibilidade de resultados de análises feitas pela mesma metodologia é importante pela possibilidade de obter informações mais gerais. Os dados disponibilizados por Bermudez, 1997, foram feitos com a mesma metodologia e envolvem 24 diferentes fontes botânicas, algumas delas inéditas na literatura e todas provenientes de cultivos tropicais ou andinos.

A caracterização da fração amilácea extraída de algumas tuberosas é apresentada na Tabela 7.2. Um dos problemas para comparação de resultados da literatura é a determinação do amido por diferença, não diretamente e em geral expresso como carboidratos totais. Outro problema é a diversidade das metodologias, o que dificulta a comparação dos dados disponíveis (Cereda, 2000).

TABELA 7.2.
Características físico-químicas de amidos de tuberosas tropicais.

Componente	Mandioquinha Salsa	Araruta		Cará-de-rama	Mandioca
% matéria seca	(2)	(1)	(2)	(3)	(4)
Proteína (n x 6,25)	0,10	0,98	0,27	0,16	0,90
Matéria graxa	0,12	0,46	0,12	0,15	0,78
Amido	89,10	96,47	94,5	99,02	98,20
Fibra	0,25	0,36	18,60	0,13	0,60
Cinzas	0,16	0,22	0,27	0,33	0,23
Outros carboidratos	8,00	-*-	-*-	-*-	-*-
Amilose % amido	-*-	20,09	18,60	22,57	17,65
pH	6,04	5,90	-*-	-*-	5,9
Acidez titulável (*)	0,60	1,29	-*-	-*-	1,29
Temperatura gelatinização	52ºC	-*-	58ºC	-*-	63ºC

(*) ml de NaOH N/ 100 ml -*- dados não disponíveis

Fonte: **(1)** comercial marca Hikari; **(2)** dados não publicados do CERAT, **(3)** Giacometto et al. (1986); **(4)** Cereda et al. (1990);

O amido isolado dos vegetais é composto essencialmente pelos polímeros de α-D-glicose, mas também pode apresentar componentes menores provenientes de diversas fontes tais como o material do interior dos amiloplastos (onde os grânulos são formados), da membrana limitante dos amiloplastos e do material depositado sobre a superfície dos grânulos durante a desintegração do tecido ou pelos procedimentos de extração do amido.

Alguns desses materiais podem influenciar as propriedades que determinam as aplicações do amido (Galliard & Bowler, 1987).

Assim, além dos componentes macromoleculares do amido, a amilose e a amilopectina, podem aparecer outros constituintes menores, como lipídeos, proteínas, fibras e sais minerais. Na Tabela 7.3 são mostrados os teores de amilose e de lipídios de amidos de algumas fontes botânicas.

TABELA 7.3.
Teor de amilose e lipídios de alguns amidos.

Fonte botânica	% de amilose	% de lipídios
CEREAIS		
Milho	30	0,60
Arroz	8 a 30	0,50
TUBEROSAS		
Mandioca	20 a 25	0,10
Batata	18 a 20	0,05 a 0,10

Fonte: Mestres (1996)

Mestres (1996) observou que os amidos de cereais apresentam cerca de 30% de amilose, mas que há cereais desenvolvidos por modificações genéticas que apresentam valores fora desse limite. O autor cita milho, arroz, sorgo e trigo livres de amilose, os chamados de *waxy* ou cerosos. Há também os que foram desenvolvidos para apresentar altos teores de amilose, com mais de 50%. Entre os cereais, o arroz é o que pode apresentar maior variação natural de amilose, entre 8 e 30%. Já os amidos de tuberosas apresentam naturalmente grandes variações. O autor observou também que os cereais apresentam elevados teores de lipídios, e que esses não podem ser retirados com muita facilidade por ocasião da extração. Como conseqüência, parte dos lipídios permanece nos amidos dos cereais, sendo responsáveis pela fixação de cor, desenvolvimento de aromas e complexações que não ocorrem nos amidos de tuberosas (tabela 7.3). Nestes, os teores de lipídios são naturalmente baixos, abaixo de 1% , o que faz destes amidos os mais neutros e menos sujeitos a complexações. Ainda segundo o autor, isto explica alguns comportamentos típicos dos amidos de cereais. A maioria destes lipídios são liso-fosfolipídios, nos quais uma cadeia de ácido graxo encontra-se esterificada com ácido fosfórico. As proteínas também aparecem em menores teores nos amidos dos tubérculos, e segundo o autor não influem nas propriedades funcionais.

TABELA 7.4.
Composição do amido de tuberosas expressa em % de matéria seca segundo a literatura.

Nome científico	Referências	Umidade	Amilose	Lipídios	Proteína	Cinzas
Cicer arietium	Tinay et al. (1983)	10,97	33,5	0,21	0,05	0,05
Ipomoea batatas cva	Noda et al. (1992)	-*-	16,5	-*-	-*-	-*-
Ipomoea batatas cvb	Noda et al. (1992)	-*-	17,5	-*-	-*-	-*-
Pueraria tuberosa	Soni & Agarwal (1983)	-*-	15,09	0,403	3,12	1,21
Xanthosoma sagithifolium L.	Deang & Rosário (1993)	12,06	15,07	0,00	0,05	0,55
Calocasia esculenta L.	Deang & Rosário (1993)	9,41	6,33	0,00	0,02	0,39
Discorea hispida.	Deang & Rosário (1993)	12,43	7,95	0,00	0,26	0,20
Amorphophallus campanulatus	Deang & Rosário (1993)	9,17	5,97	0,09	0,11	0,23
Discorea esculenta L.	Deang & Rosário (1993)	11,86	6,84	0,02	0,06	0,41
Discorea alata L.	Deang & Rosário (1993)	13,07	20,57	0,00	0,09	0,31
Pachyrryzus erosus L.	Deang & Rosário (1993)	9,67	13,07	0,01	0,18	0,14

-*- Dados não disponíveis

Os componentes fibras, açúcares totais e proteína são denominados na literatura de fração não amido. Menor fração não amido proporciona maiores rendimentos de extração e processos industriais mais simples. Por outro lado, a fração não amido proporciona interessantes co-produtos e reduz o custo de extração. Um exemplo é dado na extração de amido de milho, onde o amido chega a ser o co-produto da extração do óleo e proteína, ou da batata, onde a proteína é um co-produto valioso. Os açúcares totais são representados por carboidratos não amido, principalmente por sacarose, frutose e glicose.

A metodologia de análise de amilose desempenha um papel importante no teor de amilose. Como diversas metodologias são utilizadas, em função de disponibilidade de equipamentos e reagentes, fica difícil a comparação direta de dados da literatura. No capítulo 6, a Tabela 6.5 e Figura. 6.5 mostram que até a escolha do padrão comercial de amilose pode interferir nos resultados, superestimando ou subestimando os teores.

Existe grande variabilidade dessa característica nas culturas amiláceas Sul Americanas.

Considera-se que os teores de fósforo podem interferir nas propriedades funcionais do amido. Mas o fator que ao longo dos anos tem sido considerado como o de maior importância na determinação das propriedades funcionais é a relação amilose/amilopectina. Essa teoria vem sendo contestada, face à metodologias mais exatas e maior reprodutibilidade. Esta controvérsia indica que estudos de estrutura com indicadores refinados (i.e. comprimento de cadeias, grau de ramificação do polímero, etc.) se fazem necessários para determinar os verdadeiros responsáveis pela variabilidade das propriedades funcionais nos amidos.

A maioria dos amidos de cereais contém fósforo principalmente na forma de fosfolipídios (Meredith et al., 1978), enquanto amidos de raízes e tubérculos contêm fósforo na forma de mono-éster fosfato (Hizukuri, 1970). Diversos amidos de cereais tais como milho, milho ceroso, arroz e arroz ceroso contêm também quantidades menores de mono-éster fosfato (6-15 mg/Kg) localizados principalmente no C^6 de suas unidades glicosídicas (Tabata et al., 1975, citados por Lim et al., 1994).

Kasensuwan & Jane (1996) comentam a importância do teor de fósforo no amido. O conteúdo de fósforo na matéria seca varia de 0,003% em amido de milho ceroso a 0,09% em fécula de batata. Tem papel muito importante nas propriedades funcionais do amido, tais como incremento na claridade (transparência), viscosidade, consistência, e estabilidade da pasta. Assim, monoéster fosfato em amidos de raízes e tubérculos (amido de batata) promovem sua natureza hidrofílica por introduzir nas cadeias de amido os grupos fosfatos carregados negativamente aumentando a sua capacidade de ligação com a água, poder de inchamento e claridade de pasta. Por sua vez, como maiores fontes de fósforo em amidos de cereais (amido de trigo), os lisofosfolipídios formam complexos helicoidais com os amidos. A formação destes complexos reduz a capacidade de ligação com a água (Tester & Morrison, 1990) aumenta a opacidade de pastas de amido (Swinkels, 1985) e as tornam menos viscosas.

As metodologias disponíveis para a dosagem de fósforo no amido exigem que este seja desengordurado e os lipídios extraídos podem ser analisados para determinação do teor de fósforo através de métodos colorimétricos. Métodos mais eficientes estão disponíveis, como a ressonância magnética nuclear (NMR) (Lim et al, 1994, Kasemsuwan & Jane, 1996). O fósforo inorgânico em geral está ligado a amilose, enquanto que na fécula de batata os fosfolipídios estão localizados na amilopectina. Destes os autores encontraram que 61% estão ligados ao C^6, 38% ao C^3 e 1% ao C^2. Nos amidos modificados pela adição de radicais de fósforo, os radicais mais ativos são o C^3 e C^2, principalmente nas

cadeias longas, com peso molecular ao redor de 42. Em amido de batata modificado observou-se uma molécula de fósforo a cada 317 moléculas de glicose. O fósforo em geral está ligado à amilose e às cadeias longas de amilopectina. O amido mono-éster de fósforo apresenta cargas negativas que se repelem e resultam em pastas mais claras. (Kasemsuwan & Jane, 1996)

Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) tem sido usada para localizar as fosforilações em amidos de trigo e milho modificados e em amidos de batata natural (Lim, 1993; Muhrbeck & Tellier, 1991; Jane et al., 1992; Lim & Seib, 1993) e as localizações das ligações cruzadas com fosfo-diéster em amido de milho (Kasemsuwan et al., 1994).

Kasemsuwan & Jane (1996) desenvolveram um método quantitativo para determinar fósforo em suas diversas formas químicas em amidos a partir de técnicas de ressonância magnética (^{31}P-NMR). Segundo esses autores, esse método pode auxiliar cientistas a revelar a estrutura química do fósforo no amido tanto quanto entender a correlação entre estrutura e propriedades funcionais.

Reyes et al. (1982) detalham a composição de gengibre (*Z. officinale*). Com 99,57% de carboidratos totais, o amido apresentou 22,2% de amilose, 0,1% de lipídios, 0,18% de proteína, 0,15% de cinzas.

Melo et al. (1994) relatam a composição de jacatupé (*Pachyrrhizus erosus*). O amido analisado apresentou 0,33% de lipídios, 0,17% de proteína, 0,06% de cinzas.

Segundo Alexander (1995) a maior viscosidade é conseqüência de tamanho dos grânulos, maiores para a batata que para os demais amidos. O peso molecular da amilose é também muitas vezes maior para o amido da batata, como confirmado pelo grau de polimerização da amilose. O amido de mandioca é equivalente ao da batata. Finalmente, como pode ser observado na Tabela 7.5, o amido de batata apresenta também maior teor de fósforo.

TABELA 7.5.
Umidade e componentes minoritários em amidos nativos.

Composição	Batata	Mandioca	Milho	Trigo
Umidade %	16 a 18	10 a 12	10 a 12	10 a 12
% Matéria seca				
Lipídios	0,05	0,1	0,7	0,8
Proteína	0,06	0,10	0,35	0,40
Cinzas	0,40	0,20	0,10	0,20
Fósforo	0,09	0,01	0,02	0,06

Fonte: Adaptado de Alexander (1995)

7.2 CARACTERÍSTICA ANIÔNICA DO AMIDO

Os grupos hidroxila presentes nas moléculas de glicose conferem ao amido uma carcterística aniônica fraca. Segundo Oosten (1990), o pK da amilose é de 12,6, portanto menor que o da água que é de 14.0. Segundo esse autor o valor para a amilopectina seria idêntico ao da amilose. Quando o amido puro é suspenso em água a concentração de íons hidrogênio original na fase aquosa é de 10^{-7} e dentro das partículas de amido é um pouco maior, de $10^{-6,3}$, o que representa uma concentração de prótons cerca de cinco vezes maior na fase aquosa. Assim uma certa quantidade de íons hidrogênio migrarão para a fase aquosa em função do gradiente de concentração. Quando esses íons hidrogênio deixarem o amido, este adquirirá cargas negativas e a fase aquosa cargas positivas.

Capítulo 8

PROPRIEDADES DO AMIDO

8.1. INTRODUÇÃO

Tratou-se separadamente das propriedades químicas, físicas e funcionais dos amidos, no entanto é importante ressaltar que existe uma estreita relação entre essas propriedades, de tal modo que ao utilizar o amido em um determinado processo ou uso alimentar, várias dessas propriedades estão envolvidas ao mesmo tempo.

A Figura 8.1 mostra a ordem de apresentação dessas propriedades.

QUÍMICAS	FÍSICAS
* Composição bioquímica Amilose Amilopectina Outros Constituintes	* Estrutura * Cristalinidade * Aparência * Condutibilidade térmica e elétrica * Atividade óptica

FUNCIONAIS

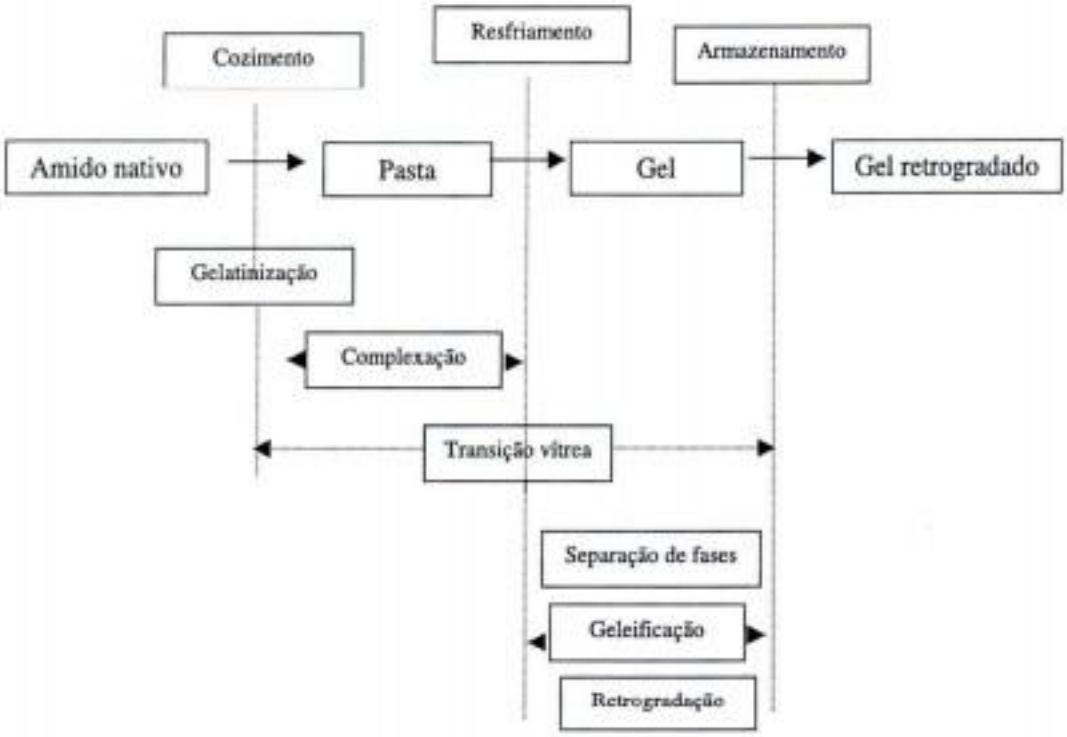
* Tratamentos hidro-térmicos
Solubilidade
Gelatinização
Retrogradação
Hidrólise

FIGURA 8.1.
As diversas propriedades do amido.

8.2. OS ESTADOS FÍSICOS DO AMIDO

As propriedades do amido envolvem suas características físicas, químicas e funcionais e muito se tem escrito sobre suas propriedades funcionais. Embora a maior aplicação do amido seja na indústria alimentar, pouco destaque foi dado a suas exigências específicas. O estabelecimento das propriedades do amido são feitas em laboratório, a partir de condições padronizadas e equipamentos específicos. No uso alimentar entretanto, essas propriedades passam por adaptações para se ajustar às características do alimento, que é quimicamente muito mais complexo que as condições em que o amido é caracterizado.

Segundo Mestres (1996), as propriedades funcionais e nutricionais do amido são em grande parte devidas ao estado físico no alimento, que muda durante o preparo do mesmo. Com a cocção o amido nativo passa a uma pasta e depois, com o resfriamento e armazenamento, passa a um gel (Figura 8.2).



Fonte: Mestres (1996)

FIGURA 8.2.
Os diferentes estados físicos do amido.

Mestres (1996) esclarece que durante o preparo de um alimento o amido passa por diferentes estados físicos, em função da sua estrutura e propriedades funcionais. O amido nativo possui quatro níveis de estrutura: química, conformacional, cristalina e microscópica. Cada nível de estrutura está condicionado pelo precedente.

Como se sabe, o amido tem sido considerado um produto de grande potencial não só para alimentação humana e animal, mas também para a indústria. A exploração deste potencial depende do conhecimento de suas propriedades quanto a estrutura, forma, cor, absorção de água, solubilidade, inchamento e viscosidade.

8.3. PROPRIEDADES FÍSICAS

O amido, nas plantas superiores, organiza-se em uma estrutura macroscópica onde camadas de amilose e amilopectina são depositadas radialmente em torno de um ponto central, denominado hilo. A deposição continuada faz crescer a estrutura e dá origem ao grânulo semi-cristalino.

8.3.1. CORANTES

Amidos modificados e derivados de amidos que apresentam cargas elétricas adsorvem corantes iônicos. O caráter aniônico pode ser produzido em amidos oxidados, carbóxi-metilados e fosfatados. O caráter catiônico, por sua vez pode surgir a partir da introdução de grupos amônia na estrutura das macromoléculas componentes do amido. Como exemplos de corantes carregados positivamente podem ser citados o azul de metileno, o cristal violeta, a safranina e o vermelho neutro que irão corar intensamente amidos com caráter aniônico. Corantes carregados negativamente como a fucsina ácida e o orange G coram amidos catiônicos (Radley, 1976). A intensidade da coloração observada no amido colocado em contato com solução de corante iônico é um indicador da extensão da modificação ocorrida.

Amidos oxidados são aniônicos, o que pode ser demonstrado pela absorção do corante catiônico azul de metileno (Wurzburg , 1986). Apesar dos amidos nativos apresentarem características de trocadores iônicos ácidos fracos (Oosten, 1990), a presença de carboxilas em alguns amidos modificados resulta em dife-

renças na adsorção do corante catiônico azul de metileno (Wurzburg, 1986).

8.3.2. SOLUBILIDADE

O amido puro tem coloração branca, é insípido e se adicionado à água fria e mantido sob agitação forma uma suspensão de aspecto leitoso, separando-se após repouso. Embora tendo-se verificado que pequena fração torna-se solúvel quando agitado em água, é tido como praticamente insolúvel. Baseado nisto é que a indústria consegue obtê-lo em estado puro.

8.3.3. CAPACIDADE DE LIGAÇÃO DOS GRÂNULOS COM ÁGUA FRIA

As moléculas de água intimamente adsorvidas às macromoléculas são denominadas "água ligada" e refletem a habilidade de uma superfície molecular em formar ligações fracas, não-covalentes, com a água (Rickard et al., 1991). De acordo com estes autores, o teor de "água ligada" associada aos grânulos de amido, influencia as características de expansão dos mesmos. A elevada capacidade de ligação dos grânulos com água é atribuída à perda de associação dos polímeros do amido no grânulo nativo (Soni et al., 1985). Considera-se que os sítios de ligação de água são os grupos hidroxila e seus átomos de oxigênio no interior da glicose (Wootton & Bamunuarachchi, 1978). Quando ocorre grande quantidade de pontes de hidrogênio entre as moléculas, há uma redução nas superfícies disponíveis para tais ligações com as moléculas de água.

8.3.4. ATIVIDADE ÓPTICA

O amido é opticamente ativo, desviando a luz polarizada para a direita (dextrógiro) sendo $(a)^{+} = 205$. Este desvio varia de intensidade de acordo com a planta de que procede, possibilitando identificação da origem botânica e quantificação em laboratório.

Tabela 8.1
Valores de poder rotatório específico para géis de amidos de diferenrtes fontes agrícolas

Fontes botânicas	Valor de F
Araruta	5,528
Arroz	5,661
Batata	5,501
Ervilha	5,652
Feijão	5,662
Mandioca	5,551
Milho	5,635
Trigo	5,635
Valor médio	5,603

Fonte: Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1976)

8.4. PROPRIEDADES QUÍMICAS

O amido, incluído entre os alimentos energéticos pode ser considerado um carboidrato de estrutura complexa, formado de monossacarídeos (glicose) ligados entre si e representado pela fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n + {}_xH_2O$.

O amido é acumulado nas plantas às custas de resíduos de glicose formados durante o processo de fotossíntese. Essas glicoses unidas pela ação de enzimas, na presença de ATP, formam cadeias longas do amido. A união entre duas ou mais moléculas de glicose é feita por ligação glicosídica, do tipo alfa. O reconhecimento do tipo de ligação é muito importante na definição das propriedades dos polissacarídeos.

As ligações glicosídicas do tipo alfa, em conjunto, formam uma hélice oca. Quando uma solução contendo iodo é colocada em contato com o amido, as moléculas alojam-se no interior dessa hélice, formando um complexo amido-iodo de cor azul intensa. Essa reação é uma das ferramentas mais importantes para se acompanhar e compreender as propriedades do amido e a ação de agentes físicos e químicos sobre ele. Como foi destacado no **Capítulo 6**, a estrutura helicoidal do amido é formada por deposição radial de dois componentes: amilose e amilopectina, polímeros esses que influem sobre as propriedades do amido.

8.4.1. AMILOSE

A amilose é um polissacarídeo composto de unidades de $\alpha(1 \rightarrow 4)$ D-glicose unidas em longas cadeias predominantemente lineares. A amilose durante a distensão de sua estrutura helicoidal não ramificada apresenta a propriedade de absorver até 25 vezes seu peso em água. Em presença de iodo colore-se de azul intenso. Apenas uma das extremidades é redutora, a que corresponde ao carbono 1.

8.4.2. AMILOPECTINA

Como a amilose, é formada de ligações $\alpha(1 \rightarrow 4)$ nas porções retilíneas, diferindo desta, porém, por apresentar muitas ramificações devido a presença de ligações $\alpha(1 \rightarrow 6)$ entre as cadeias de glicose. Resulta em coloração avermelhada quando em contato com solução de iodo. De cada 20 a 30 moléculas de glicose, ocorre ponto de ramificação. Essa característica a torna menos susceptível que a amilose à ação de certas enzimas, o que é fator importante para explicar a ação de enzimas sobre o amido e sua aplicação em processos industriais.

8.4.3. OUTROS COMPONENTES

O amido é constituído apenas de carboidratos. No entanto, o produto industrial apresenta como acompanhante substâncias tais como matéria graxa, proteínas e cinzas. Essas substâncias são parte da própria planta de onde o amido foi extraído. A quantidade delas no amido depende da composição da planta e do método de extração e purificação. Quanto menor o teor destas substâncias, melhor a qualidade do amido. Teores menores também refletem processos de extração e purificação mais eficientes.

Ácidos graxos livres e lisofosfolipídeos formam complexos de inclusão com amilose. De acordo com Morrison (1996) estes complexos existem no amido natural e não são artefatos formados durante o isolamento e purificação do mesmo.

Kasensuwan & Jane (1996) comentam a importância do teor de fósforo no amido. O conteúdo de fósforo na matéria seca varia de 0,003% em amido de milho ceroso a 0,09% em fécula de batata.

O fósforo pode aparecer em duas formas: fosfato mono-éster e fosfolipídios, que apresentam papéis opostos sobre as propriedades da pasta. O fosfato mono-éster aumenta a transparência e a viscosidade da pasta e é mais frequente nas féculas de raízes e tubérculos. Os fosfolipídios tornam a pasta mais opaca e menos viscosa.

8.5. PROPRIEDADES FUNCIONAIS

O grânulo de amido é constituído principalmente de longas cadeias de glicose interligadas e enroladas sobre si mesmas. Essas cadeias apresentam diferentes graus de hidratação e estão comprimidas em estruturas caracterizadas como grânulos. As reações hidrotérmicas tratam das relações dos grânulos de amido com a água e as variações de temperatura na faixa de 30 a 200°C, provocando profundas alterações estruturais e evidenciando muitas propriedades funcionais de interesse industrial.

8.5.1. PODER DE INCHAMENTO E SOLUBILIDADE DOS GRÂNULOS

O poder de inchamento é uma medida da capacidade de hidratação dos grânulos, porque a determinação é feita pelo peso do grânulo de amido intumescido (inchado ou expandido) e de sua água oclusa (Asaoka et al., 1992). A qualidade de um alimento está freqüentemente associada com a retenção de água pelos grânulos de amido expandidos. Quando a temperatura de uma suspensão de amido supera o limite de gelatinização, as pontes de hidrogênio são rompidas, as moléculas de água se ligam aos grupos hidroxila liberados e os grânulos continuam se expandindo (Rickard et al., 1991). Em caso de sistemas diluídos ocorre às vezes inchamento adicional intenso, porém o aumento de viscosidade só é detectado depois que os grânulos estejam inchados o suficiente para que choques ocorram com freqüência. Em alguns casos a fricção chega a ser tão grande que os grânulos, agora frágeis, rompem-se em fragmentos, originando redução de viscosidade (Hodge & Osman, 1985). A conseqüência direta do intumescimento é o aumento na solubilidade, claridade e viscosidade da pasta de amido (Ciacco & Cruz, 1982).

Amidos de diferentes fontes botânicas apresentam distintos poder de inchamento (intumescimento) e solubilidade dos grânulos. O amido de milho,

por exemplo, apresenta inchamento limitado, que ocorre em dois estágios. Isto sugere dois tipos de forças envolvidas nas interações entre as cadeias poliméricas que relaxam a diferentes temperaturas. Féculas como a de mandioca e de batata apresentam grande inchamento e a temperaturas mais baixas, o que indica interações mais fracas e uniformes. De maneira geral a solubilidade e o poder de inchamento apresentam-se correlacionados (Leach et al., 1959).

Amidos ricos em amilose mostram inchamento e solubilidade restritos, mesmo após um período prolongado de aquecimento. As curvas de inchamento e solubilidade dos grânulos indicam um elevado grau de associação nesses amidos (Leach et al., 1959).

Acima da temperatura de gelatinização o processo de expansão é irreversível devido a perda da estrutura cristalina no gel expandido. Entretanto, alguma ordem indefinida é mantida neste amido gelatinizado (a menos que haja rompimento mecânico), porque o poder de expansão é dependente da temperatura e é reprodutível (Morrison, 1995). O poder de expansão e a solubilidade do amido fornecem evidências de ligações não-covalentes entre as moléculas no interior dos grânulos (Rickard et al., 1991). De acordo com estes autores, muitos fatores podem influenciar o grau e o tipo de associação em nível molecular. A taxa de amilose/amilopectina, as características de cada fração em termos de distribuição de peso molecular, o grau e extensão de ramificações e as conformações são alguns desses fatores. A presença de substâncias acompanhantes do amido, como lipídios, pode restringir a expansão e solubilização do amido (Swinkels, 1985).

8.5.2. GELATINIZAÇÃO

O aquecimento de suspensões de amido em excesso de água (> 60%) causa uma transição irreversível denominada gelatinização, que pode ser caracterizada por uma endoterma obtida através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), pela perda da birrefringência, observada usando-se microscopia de luz polarizada (perda da cruz de malta) e pelo desaparecimento da cristalinidade evidenciada pela difração de raio X (Garcia et al., 1997; Mestres, 1996). O inchamento dos grânulos e a concomitante solubilização da amilose e amilopectina induzem a gradual perda da integridade granular com a geração de uma pasta viscosa (Leach et al., 1959).

Observações microscópicas revelam que a desorganização pelo tratamento térmico de grânulos de amido envolve diversos estágios durante o aquecimento

e que cada grânulo apresenta sua cinética própria. Em condições de umidade intermediária há quantidade insuficiente de água livre e ocorre apenas uma desorganização parcial na população de grânulos, assim como das áreas cristalinas dentro dos grânulos que ocorre na temperatura de gelatinização de cerca de 67°C (Garcia et al., 1997). Em cada grânulo, é a região central que se desorganiza primeiro, sendo, portanto a mais sensível ao aquecimento. A rápida desorganização dessa região deve-se a menor organização da rede interior dos grânulos, o que reforça as indicações da existência de uma camada mais externa resistente a ação de α-amilases (Planchot et al., 1995). A fácil difusão de água na região central menos organizada facilita o inchamento dos grânulos. Isto revela que as modificações químicas devem predominar nessas regiões mais internas dos grânulos, que são mais amorfas que as camadas mais externas (Garcia et al., 1997).

Quando uma suspensão aquosa de amido é aquecida ou submetida a certo nível de energia, as ligações relativamente fracas em áreas amorfas entre as micelas cristalinas se dissociam ocorrendo expansão tangencial e hidratação progressiva para formar, eventualmente, uma rede de moléculas altamente debilitada, mantida unida pelas micelas ainda persistentes (Ziemba, 1965). Nessa condição a expansão dos grânulos torna-se irreversível e a ordem estrutural desaparece. Caso os grânulos continuem a se expandir a amilose é lixiviada para a fase aquosa entre os grânulos (Biliaderis, 1991). Este processo resulta em aumento substancial de viscosidade.

Em decorrência da baixa ordem de cristalinidade, a região amorfa hidrata-se inicialmente e é mais lábil ao tratamento à quente do que a região cristalina. A desestabilização e expansão da região amorfa durante o aquecimento de uma suspensão de amido facilita a posterior desestabilização da região cristalina por tirar moléculas das mesmas, conforme a temperatura se eleva. Sob baixas temperaturas de aquecimento, próxima à temperatura de início, a gelatinização ocorre primeiramente nas regiões amorfas do grânulo. Sob aquecimento continuado à mesma temperatura, eventualmente todas as regiões amorfas são desestabilizadas e as regiões cristalinas começam a gelatinizar. A extensão deste processo, entretanto, é dependente da temperatura. Com a elevação da temperatura de aquecimento, a extensão de regiões cristalinas que são gelatinizadas também aumenta. Quando a temperatura é suficientemente elevada, ambas as regiões, amorfas e cristalinas, são gelatinizadas. Assim, as regiões amorfas podem ser interpretadas como "promotoras" de gelatinização das regiões cristalinas do grânulo. Durante o processo de desestabilização desenvolve-se uma estrutura mais aberta do grânulo e então os dados da isoterma deveriam representar a gelatinização

de regiões mais cristalinas. De um modo geral os grânulos de amido mais resistentes deveriam apresentar uma energia de ativação mais elevada, presumivelmente por causa do grande número de pontes de hidrogênio. Ordens de cristalinidade mais elevadas produzem picos mais agudos no padrão de difração de raio X e temperaturas de gelatinização mais elevadas (Lund, 1981).

Devido ao grande tamanho das moléculas e suas ramificações, a cristalinidade apresenta imperfeições sendo os grânulos denominados de semi-cristalinos. Os grânulos de amido são formados por camadas que podem ser visualizadas em microscopia óptica. Geralmente camadas claras e escuras são identificadas. Quando tratados termicamente em meio aquoso essas camadas se distanciam devido a absorção de água. Cerca de dois terços do grânulo de amido não está arranjado de maneira cristalina, ficando evidente que nessas regiões amorfas as moléculas estão parcialmente hidratadas, ou seja, os grânulos estão um pouco inchados (intumescidos). O grau de hidratação está relacionado com o poder de inchamento do grânulo de amido, influenciado pela associação molecular e pela composição química. É maior em féculas (raízes e tubérculos) que nos amidos de cereais e muito baixa nos amidos com elevados teores de amilose. A separação radial das camadas após tratamento térmico ou ácido mostra que as camadas escuras são degradadas primeiro, pois são amorfas, não-birrefringentes. As regiões amorfas ocorrem tanto na direção radial quanto na direção tangencial (Badenhuizen, 1965).

Uma suspensão de amido pode ser aquecida até certo limite sem que haja transformação profunda, a não ser um ligeiro intumescimento dos grânulos. O amido de arroz, por exemplo, absorve as seguintes proporções de água em diferentes temperaturas: 0% a 30°C, 300% a 60°C e 1.000% a 70°C. Com o aumento progressivo da temperatura, há rompimento do grânulos, que se transforma em substância gelatinosa, um tanto opalescente à qual se dá o nome de goma ou pasta de amido. As alterações que ocorrem no grânulo de amido durante o tratamento térmico em água podem ser observadas na Figura 8.3.

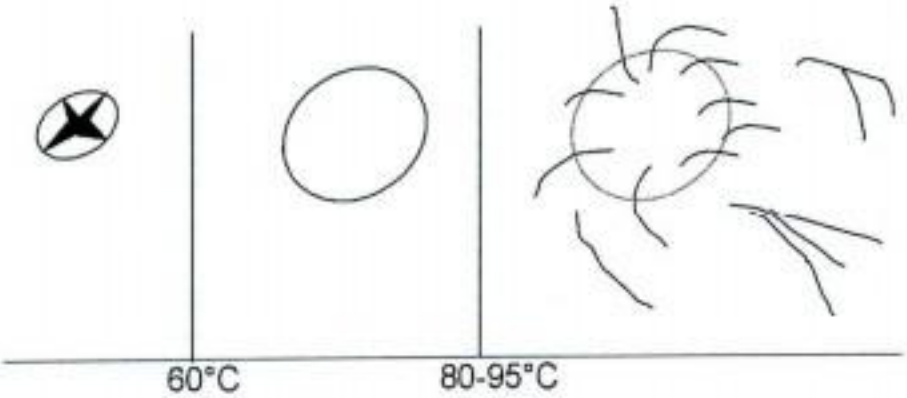


FIGURA 8.3.
Comportamento dos grânulos de amido frente ao tratamento térmico em excesso de água.

A energia requerida para a disruptura da ordem molecular difere entre os grânulos de amido da mesma fonte botânica e então a gelatinização ocorre em uma faixa de temperatura. Segundo Gough & Pybus (1971), quando o amido é aquecido em água, a gelatinização ocorre a temperaturas acima de 60 °C e a um intervalo de 0,5 a 1,5°C para cada grânulo. Rickard et al. (1991) complementam que como os grânulos não têm exatamente a mesma temperatura de gelatinização, em uma população de grânulos naturais a transição ocorre a um intervalo de 5 a 15°C. A faixa de temperatura de gelatinização do amido é uma característica do genótipo da planta na qual o amido é sintetizado e é afetada pelas condições do meio, especialmente a temperatura durante o desenvolvimento do grânulo (Ellis et al., 1998).

A Tabela 8.2 apresenta a faixa de temperatura de gelatinização de alguns amidos variando com a fonte botânica.

TABELA 8.2.
Temperaturas de gelatinização de amidos de diferentes fontes botânicas.

	Temperatura °C		
Vegetal	Início	Meio	Fim
Milho	62,0	66,0	70,0
Trigo	59,5	62,5	64,0
Batata	58,0	62,0	66,0
Mandioca	52,0	59,0	64,0

A calorimetria diferencial de varredura (DSC), quando aplicada ao amido, fornece medidas quantitativas do fluxo de calor associado à gelatinização; picos endotérmicos são indicativos de fusão. Para detecção das fases de transição nos amidos, os métodos de DSC têm a vantagem de serem independentes da birrefringência dos grânulos. Esta é uma diferença importante quando a birrefringência se deve a orientação molecular nas regiões amorfas, ou está ausente devido aos cristais serem pequenos ou casualmente orientados (Zobel & Stephen, 1995). As mudanças de entalpia observadas por DSC geralmente são relacionadas a transição do tipo ordem/desordem dos cristais presentes em extensos arranjos ordenados internos e em regiões de menor ordem cristalina do grânulo (Sievert & Pomeranz, 1990).

A entalpia de gelatinização é de cerca de 15 J/g para todos os amidos nativos (Tabela 8.3) mas é geralmente mais elevada para amidos de tuberosas. A temperatura de gelatinização do pico da endoterma dos amidos nativos é em geral de 65°C, mas pode variar com a planta, com a variedade e as condições de campo. Para o amido de arroz, em particular, é possível haver uma ampla variação da temperatura de gelatinização.

TABELA 8.3.
Endotermas de gelatinização de amidos.

Origem botânica	Temperatura do pico °C	ΔH (J/g m.s.)
CEREAIS		
Milho	65	14
Arroz	65 a 75	9 a 13
TUBEROSAS		
Mandioca	65	17
Batata	65	18

Fonte: Mestres (1996).

A retrogradação é o processo que ocorre quando as moléculas de amido gelatinizadas começam a se reassociar favorecendo uma estrutura mais ordenada. Sob condições favoráveis, esta estrutura ordenada pode se desenvolver em forma cristalina (Atwell et al., 1988).

As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e retrogradação são os principais determinantes do comportamento de pasta desses amidos, as quais têm sido medidas principalmente pelas mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de dispersões de amido usando equipamentos como viscoamilógrafo Brabender e mais recentemente o viscoanalisador rápido (RVA).

Cereda (1995) enfatiza que uma medida importante da fécula, quando se pensa na futura utilização industrial, é sua relação com água e temperatura. Em geral as féculas (amidos de tuberosas) têm temperatura de gelatinização mais baixa que os amidos (de cereais). Essa relação é mais facilmente observada através de uma curva elaborada em condições padronizadas de temperatura, onde se registra a variação da viscosidade em relação a variação de temperatura e tempo. Em geral, por facilidade, essa medida se faz em equipamentos denominados viscoamilógrafos (Brabender ou RVA). A fécula de mandioquinha-salsa apresenta a mais baixa temperatura de gomificação entra as plantas analisadas no CERAT/UNESP, o que poderia explicar sua característica de bom cozimento, seguida pela araruta. Entretanto, sabe-se que para que uma raiz cozinhe, é necessário que a água penetre através da parede celular, que no caso da mandioca de mesa, pode se tornar uma séria barreira, impedindo o cozimento homogêneo.

Para Cereda (1995), as características de visco elasticidade determinam a potencialidade de uso do amido. O amido de cereais caracteriza-se por ser mais consistente, pouco viscoso e de coloração mais opaca, com aplicação para confecção de pudins e sobremesas prontas. As féculas apresentam géis mais fracos, pouco consistentes mas muito viscosos e translúcidos ou transparentes. Essas características são altamente vantajosas no que diz respeito a sua aplicação em industrialização de alimentos e outros usos industriais, como a engomagem de tecidos finos. Em elevadas concentrações (20%) a consistência obtida é semelhante para féculas em geral. Observa-se portanto que a mandioca é uma matéria-prima bastante adequada para o processamento industrial, mas deve-se lembrar que as demais tuberosas ainda não foram suficientemente estudadas. A Tabela 8.4 mostra características de pastas obtidas de diferentes amidos nativos.

Tabela 8.4.
Características de pastas de amidos nativos.

Características	Batata	Mandioca	Milho	Trigo
Sabor	Suave	Suave	Forte	Forte
Viscosidade	Muito alta	Média alta	Média	Baixa
Textura	Longa	Longa	Curta	Curta
Transparência	Muito clara	Clara	Opaca	Opaca
Taxa de retrogradação	Baixa	Baixa	Alta	Alta

Fonte: Adaptado de Alexander (1995)

As propriedades de pasta dos amidos estão diretamente relacionadas à fonte botânica. Deste modo, amidos de batata produzem pastas claras e cristalinas com viscosidades bem mais elevadas quando comparada à viscosidade obtida pelas pastas de amidos de cereais normais, ou mesmo à de mandioca. Por outro lado, amidos de raízes e tubérculos e de cereais cerosos apresentam menores temperaturas de gelatinização e maior claridade de pasta que amidos de cereais normais (Jane, 1997).

O tratamento térmico do amido em suspensão aquosa é o método mais comum de ruptura das interações intragranulares, porém tratamentos químicos à temperatura ambiente também podem causar ruptura, tais como o uso de solventes como o dimetilsulfóxido (DMSO) ou amônia líquida (Blanshard, 1987). O amido pode ser transformado em pasta por tratamento com NaOH ou KOH a temperatura ambiente. Esse tratamento termina com a formação de amido solúvel precipitável em álcool sob a forma de um pó branco.

Características estruturais de amidos tais como teor de amilose, distribuição de comprimento de cadeias ramificadas de amilopectinas (Jane et al., 1999), teores de mono-éster fosfato, fosfolipídios e lipídios (Tester & Morrison, 1990; Lim et al., 1994; Morrison, 1995; Lin & Czuchajowska, 1998), distribuição de tamanho de grânulos (Raeker et al., 1998), estruturas cristalinas (Hizukuri et al., 1997) e arquitetura granular (Tester, 1997) afetam as propriedades funcionais.

Amidos que contêm amilopectinas com maiores proporções de cadeias ramificadas longas apresentam maiores temperaturas de gelatinizacão e mudanças de entalpia (Sanders et al., 1990; Jane et al., 1992; Yuan et al., 1993; Shi et al., 1994; Kasemswuam et al., 1995; Sasaki & Matsuki, 1998; Jane et al., 1999). Alguns autores acreditam que amilopectinas com cadeias ramificadas mais longas produziriam maior número de cristais em dupla hélice que requeririam maiores temperaturas para se abrir e dissociar (Yuan et al., 1993; Song & Jane, 2000).

As propriedades de pasta dos amidos também são afetadas pela distribuição do comprimento de cadeias da amilopectina (Jane et al., 1992; Wang et al., 1993; Jane et al., 1999) e pelo teor de amilose (Zeng et al., 1997; Jane et al., 1999). O aumento no teor de amilose juntamente com lipídios e fosfolipídios acarretam um sensível aumento na temperatura de empastamento dos amidos, diminuição do pico de viscosidade e queda e aumento da viscosidade final (Jane et al., 1999). Os lipídios de superfície inibem o movimento de água dentro dos grânulos e os lipídios internos, complexados com amilose, reduzem o inchamento e a lixiviação da amilose e assim reduzem a viscosidade de pasta dos amidos (Raeker et al., 1998). Altos teores de fosfolipídios provocam redução da retrogradação de amidos. De acordo com Lin & Czuchajowska (1998) os fosfolipídios ligados ao amido diminuem a retrogradação da amilopectina. A remoção dos fosfolipídios por desengorduramento das amostras torna o grupo hidroxila das unidades da glicose disponível para a formação de novas pontes de hidrogênio, que resultariam em um aumento da retrogradação. Amido de batata apresenta alto pico de viscosidade, em função do seu alto teor de monoéster fosfato (Lim et al., 1994; McPherson & Jane, 1999) e longas cadeias ramificadas da amilopectina. Sasaki & Matsuki (1998) sugeriram que um maior número de pontes de hidrogênio poderiam ser formadas entre amilopectinas de cadeias ramificadas longas e a água, o que contribuiria para aumentar o inchamento dos amidos. A Tabela 8.5 mostra os teores bem como algumas características de amilose e amilopectina de diferentes amidos nativos.

Tabela 8.5.
Características da amilose e amilopectina de amidos nativos.

Característica	Batata	Mandioca	Milho	Trigo
Amilose % MS	21	17	28	26
Amilopectina % MS	79	83	72	74
Amilose GP	3000	3000	800	800
Amilopectina GP x 10^6	2	2	2	2

MS - Matéria seca; GP - Grau de polimerização

Fonte: Adaptado de Alexander (1995)

O fenômeno de gelatinização do amido é extremamente importante para vários sistemas alimentícios. Grânulos de amido nativos são insolúveis em água abaixo de sua temperatura de gelatinização. Eles incham um pouco em água fria (10-20%), devido a difusão e absorção de água dentro das regiões amorfas,

entretanto, este inchamento é reversível pela secagem (Biliaderis, 1991). De acordo com Morrison (1995), nas zonas amorfas, os componentes que expandem são a amilose e um pouco de amilopectina. Essa expansão é limitada por ser severamente restringida pelas camadas essencialmente contínuas de amilopectina cristalina. Este autor considera que o grau de expansão é reversível porque as camadas cristalinas não são perturbadas.

De acordo com Alexander (1995), mesmo que o amido de batata contenha amilose, as pastas são extremamente claras com baixa tendência à retrogradação. Essa também é conseqüência do alto peso molecular da fração amilose e da substituição por grupos fosfatados.

Alexander (1995) chama a atenção para o fato de que no setor industrial, amidos catiônicos de batata são muito superiores na fabricação de papel. Este derivado apresenta propriedades anfóteras, que são particularmente úteis para reter vários produtos químicos adicionados no processo úmido de fabricação de papel. Concluindo, as propriedades de pasta (Tabela 8.4) e a disponibilidade tornaram o amido de batata um ingrediente particularmente valioso para o preparo de muitos alimentos e para usos industriais específicos. O preço do amido de batata é maior que o de trigo e milho, mas também alcança preço maior no mercado, em razão de suas propriedades especiais.

Segundo Colonna & Mercier, 1985, citados por Mestres (1996) a temperatura de gelatinização varia com a umidade da amostra. Para uma relação de amido/água menor que um, quando o teor de água diminui a temperatura de gelatinização aumenta em razão exponencial e alcança cerca de 170°C para o amido seco. O autor explica que esse fenômeno tem importância marcante na transformação dos amidos. Cita como exemplo que quando biscoitos são assados em temperatura maior que 120°C muitos grânulos de amidos nativos são encontrados porque a umidade é baixa e por conseqüência a temperatura de gelatinização é maior que a temperatura do forno.

As características funcionais são avaliadas pela interação das características do complexo gel/sol entre a viscosidade, expansão, absorção de água e solubilidade e a susceptibilidade à ação enzimática. A viscoelasticidade, cor, transparência e consistência do gel, são avaliações importantes para uso em processamento de alimentos, assim como o poder de adesão e resistência ao cizalhamento.

A viscosidade é um dos principais parâmetros a serem avaliados. A literatura em geral se baseia na viscosidade cinemática avaliada em unidades arbitrárias Brabender. O equipamento Brabender exige quantidades de amostra excessi-

vamente grandes para estudos exploratórios. Mais recentemente essa metodologia tem sido substituída por outros sistemas que utilizam amostras menores (*Rapid Viscoanalyser* – RVA – *Newport Scientific*, Austrália) ou outros aparelhos. Mesmo nas informações da literatura sobre viscosidade Brabender, há grande variação da concentração utilizada, ajuste ou não do pH com soluções tampão e da programação tempo/temperatura, o que dificulta a comparação entre os resultados disponíveis. Além destes problemas, a programação utilizada para amidos de cereais não é adequada para enfatizar as características das féculas de raízes ou de amiláceas de outras procedências por serem mais frágeis, e assim, informações preciosas podem ser perdidas.

Os grânulos de amido podem ser alterados de muitas maneiras, modificando, consequentemente as características de gelatinização. O processo denominado de *annealing* é um dos exemplos, além do tratamento com calor e umidade dos grânulos nativos (Blanshard, 1987).

Annealing é um processo no qual o amido é exposto a uma temperatura ligeiramente abaixo daquela de gelatinização, o que permite discreta re-organização molecular com formação de uma estrutura mais organizada de menor energia livre (Blanshard, 1987). Um exemplo citado por este autor foi o aquecimento de amido de trigo em excesso de água a 50°C por 72h , que promoveu uma alteração na temperatura de gelatinização de 52,0-61,0°C para 65,4-65,8°C. De acordo com Blanshard (1987), o principal objetivo deste tratamento térmico é o de aproximar a temperatura de transição vítrea que aumenta a mobilidade molecular sem, ao mesmo tempo, ativar totalmente o processo de gelatinização. Na moagem úmida de cereais, dependendo da temperatura de maceração, pode ocorrer esse tipo de alteração nos grânulos de amido.

É reconhecido que o *annealing* pode estar associado com gelatinização parcial. Entretanto, acredita-se que esta afirmação somente poderia ser aplicada quando a gelatinização não ocorre e a T_o (temperatura de início da gelatinização) não é ultrapassada. Portanto, a entalpia da gelatinização pós-*annealing* não pode ser menor que a do amido nativo.

O processo de *annealing* tem importantes implicações industriais. Os amidos podem ser deliberadamente anelados para introduzir novas características no processamento. Entretanto, existem alguns processos comerciais onde o *annealing* pode ser justificado em termos de energia e tempo de geração de amidos com altas temperaturas de gelatinização, especialmente quando vários processos químicos baratos podem ser melhorados, em pouco tempo, para seletivas características de amidos modificados. Freqüentemente o *annealing* acon-

tece ao acaso. Um exemplo é a moagem úmida do milho para a extração do amido (Tester & Debon, 2000).

O efeito do *annealing* sobre as características da gelatinização está bem estabelecido, principalmente com o uso do DSC, mostrando uma tendência de aumento em T_o e T_p, decréscimo na gelatinização média (T_c-T_o) e também uma constância ou decréscimo na entalpia da gelatinização (Muhrbeck & Wischman, 1998; Jacobs et al., 1998; Tester et al., 2000).

Quanto às conseqüências físicas do *annealing*, de acordo com alguns autores, não tem efeito sobre o tamanho e forma dos grânulos. Outros autores, porém, observaram através de microscopia um aumento no tamanho dos grânulos após o *annealing*. Entretanto, esta questão ainda não está bem definida (Hoover & Vasanthan, 1994; Tester & Debon, 2000).

Quanto à difração de raio X, Gough & Pybus (1971) relataram que o tipo A do amido de milho se manteve após o *annealing*. Porém, tratamentos calor-umidade, segundo Stude (1992), causam uma mudança do tipo B para tipo A em amido de batata, o que não acontece após o *annealing*.

Já os efeitos do *annealing* sobre as características da pasta são complexos. Em alguns estudos a consistência (viscosidade) de amidos anelados (trigo e batata) aumenta, associada a um decréscimo do pico de viscosidade para batata, enquanto para lentilha e aveia existe tendência ao decréscimo (Hoover & Vasanthan, 1994; Tester & Debon, 2000).

Com relação à base molecular do *annealing*, tem sido difícil definir o que acontece com a estrutura interna do grânulo de amido quando eles são anelados. Alguns autores discutiram o evento molecular em termos de aumento da estabilidade granular (Hoover & Vasanthan, 1994), reorganização da estrutura do grânulo (Krueger et al., 1987a; Krueger et al., 1987b), ou diminuição da energia livre (Blanshard, 1987).

Entretanto com as novas técnicas físicas já desenvolvidas, a base molecular do *annealing* poderá ser compreendida em maiores detalhes, fazendo com que amidos anelados sejam importantes modelos para a investigação da cristalização da amilopectina.

O tratamento com calor e umidade ocorre normalmente com menor umidade e temperaturas mais elevadas. Esse tratamento provoca importantes mudanças estruturais nos amidos, normalmente acompanhadas por técnicas de difração de raio X. Amidos de trigo e de batata com umidade de 18, 21, 24 e 27% foram mantidos a 100°C por 16h e então examinados por DSC e difração de raio X e observados em relação a birrefringência (Blanshard, 1987). Ambos os amidos

mostraram significantes mudanças em suas endotermas avaliadas por DSC. O autor destaca que as endotermas, na maior umidade, tanto para trigo quanto batata, foram bifásicas e tiveram uma elevada *Tp* e aumento da faixa de temperatura de gelatinização. Aparentemente houve alteração da estrutura cristalina no interior dos grânulos resultando em cristais mais estáveis. Parece haver reorganização das cadeias nos cristais, acompanhada por movimento ou re-organização das cadeias nas regiões amorfas ou cristalinas.

Muhrbeck (1996) afirma que com o tratamento hidrotérmico (27% de umidade a 100°C/16h) o padrão de cristalinidade do amido de batata passa do tipo B para tipo A, quando avaliado por difração de raio X. Isto também foi relatado por Leach et al. (1959), que promoveram tratamento térmico a 100°C com 20 a 25% de umidade em fécula de batata. Apesar de microscopicamente não haver sido detectadas alterações, nem perda de birrefringência, houve mudança no padrão de difração de raio X, de B para A, similar ao amido de milho. As pastas formadas têm reologia curta, são opacas, e quando são resfriadas, resultam em géis rígidos parecidos com os de amido de milho. Há sugestão de que o tratamento térmico promove uma re-cristalização na fécula tornando-a parecida com o amido de milho. Ocorre grande redução do poder de inchamento e da solubilidade após o tratamento térmico de amidos (Leach et al., 1959).

Franco et al (1995) observaram que o tratamento com calor e umidade (18%, 100°C/16 h) sobre amidos de milho e mandioca produziu um aumento no grau de cristalinidade dos amidos resultando numa significante diminuição da suscetibilidade enzimática. Segundo os autores, esses resultados sugeriram um rearranjo das moléculas de amido com fortalecimento das ligações dentro do grânulo. Por outro lado, o mesmo tratamento a 27% de umidade produziu rompimento com posterior rearranjo das ligações dentro dos grânulos, provocando um certo grau de degradação do amido, aumentando regiões acessíveis à hidrólise enzimática.

Jacobs & Delcour (1998) discutiram a diferença entre *annealing* e tratamento calor-umidade em amido. Concluíram que tratamentos com conteúdo de água em excesso (>60% p/p) ou intermediário (40% - 55% p/p) induzem ao *annealing*, enquanto tratamentos abaixo de 35% (p/p) podem ser descritos como calor-umidade. Outra conclusão é que ambos os processos ocorrem próximos da temperatura de transição (T_g) para a gelatinização, mas abaixo da temperatura de gelatinização dos amidos. Contudo, o termo calor-umidade é freqüentemente usado para descrever tratamentos com alta temperatura, como 100°C (por 16h a 27% umidade) (Franco & Ciacco, 1995).

Stude (1992) também discutiu a diferença entre *annealing* e tratamentos calor-umidade, concluindo que em parte dos trabalhos conduzidos no início do século XX, *annealing* e calor-umidade eram termos sinônimos. Mais recentemente Collado & Corke (1999) concluíram que *annealing* representa modificações físicas da pasta de amido em água a temperatura abaixo da gelatinização, enquanto tratamento calor-umidade refere-se a exposição do amido a altas temperaturas e baixa umidade (18-27%).

8.5.2.1. O ESTADO DE PASTA

Segundo Mestres (1996) a perda da estrutura cristalina produz inchamento dos grânulos e solubilização parcial dos polímeros resultando no aparecimento das propriedades visco elásticas do amido. Estes três fenômenos, inchamento, dissolução e propriedades visco elásticas constituem as propriedades funcionais e são conseqüência da perda da estrutura cristalina. Ocorrem após a gelatinização em um grande intervalo de temperatura. O autor acentua que não se deve confundir a gelatinização que é um fenômeno físico definido pela perda de estrutura cristalina e que ocorre em uma faixa estreita de temperatura, com suas conseqüências funcionais, que ocorrem em um intervalo mais amplo de temperatura. Essa propriedade seria a *geleificação* do amido.

Segundo Duprat et al., 1980, citados por Mestres (1996), o inchamento ocorre em duas etapas. Para amido de milho o inchamento é constante entre 75 e 90°C. À temperatura superior a 95°C volta a aumentar. O poder de inchamento dos grânulos de amido de cereais é menor que aquele de amidos de tuberosas. Por exemplo, o inchamento a 70°C é de cerca de 10 g/g para amido de milho enquanto que para amido de mandioca é de 30 g/g e de 75 g/g para amido de batata. As mesmas observações podem ser feitas para solubilização, que é maior para amidos de tuberosas e ocorre também em duas etapas. Assim pode-se definir a pasta como um material composto de duas fases, uma dissolvente, contendo os polímeros dissolvidos e uma fase dispersa constituída pelos grânulos inchados. Pode-se também observar que é principalmente a amilose que se solubiliza durante a primeira fase da cocção, principalmente se alguma força cortante é aplicada. É o fenômeno do *leaching*. Assim, com temperatura de cocção inferior a 90°C e sem agitação a pasta é constituída de uma fase contínua, o dissolvente, que se enriquece de amilose e uma fase dispersa de grânulos de amido inchados e enriquecidos de amilopectina. Ao contrário, se a tempera-

tura de cocção é mais alta, ou se ocorre uma agitação muito forte durante a cocção, uma parte dos grânulos se rompem e boa parte da amilopectina passa à solução. Esta estrutura das pastas de amido apresenta grande importância no estabelecimento das propriedades reológicas.

Segundo Alexander (1995), o amido de batata é de sabor suave, não apresentando o sabor e aroma característicos dos amidos de cereais, provavelmente devido aos baixos teores de proteína residual, em geral abaixo de 0,1%. Assim esse amido não interfere com o sabor e aroma dos alimentos em que é usado, dos molhos aos pudins. O baixo teor de proteína também é parcialmente responsável pela alta transparência de amidos nativos ou modificados. Esta característica é útil em diversas aplicações, mas particularmente em usos em comprimidos e para empanar alimentos. A cor clara aparece também na pasta cozida, a qual é extremamente transparente.

A avaliação das pastas e suas alterações em condições de estresse, tais como congelamento, refrigeração, esterilização (calor) e acidez são pouco relatadas na literatura (Bermudez, 1997). Essas avaliações podem ser particulares para um país ou região, pois devem levar em consideração as necessidades do mercado. Para esta avaliação a literatura cita que são utilizados tubos especiais de centrífuga, nos quais são colocadas suspensões de amido em água a 4% (peso seco/volume), equivalente a 50g. A relação tempo/temperatura de esterilização é estabelecida em função das necessidades determinadas pelo estudo de mercado. A viscosidade aparente dos géis é avaliada depois do resfriamento à temperatura ambiente e sob condições de refrigeração e congelamento. Nas provas de resistência a acidez, géis são preparados em concentração de 6% (peso seco/volume), acrescidos de ácido para ajustar o pH. Nas pastas que exigem maior tempo de tratamento acrescenta-se benzoato de sódio (0,1%) para evitar crescimento microbiano. A avaliação da viscosidade aparente destas pastas é medida em amostras de 20 ml com viscosímetro Brookfield, utilizando-se eixos de nº 21 ou 29 (Bermudez, 1997).

8.5.2.2. A COMPLEXAÇÃO

Segundo Carlson et al., 1979, citados por Mestres (1996), o fenômeno da complexação (Figura 8.1) ocorre entre a cocção e o resfriamento. Podem ser formados complexos, por exemplo entre amilose e ácidos graxos. A amilose forma uma hélice e no eixo desta hélice que é onde se encontram os radicais

hidrofóbicos do polímero, se inclui a cadeia graxa, formando ligações com estes radicais. Estes complexos são insolúveis, mas outros podem também ser formados. Além disso, as próprias hélices podem arrumar-se para formar cristais, que apresentam ponto de fusão elevado, cerca de 100°C, e um espectro de raio X específico, do tipo V. Em realidade, muitas moléculas podem formar complexos com a amilose, desde que apresentem uma parte hidrofóbica. O iodo, por exemplo, forma complexos com a amilose. Estes complexos são de cor azul, sendo usados para quantificar a amilose. Os lipídios, presentes nos cereais também podem formar complexos com a amilose, no momento em que o amido é aquecido. Sendo insolúveis esses complexos com lipídios diminuem a solubilização da amilose durante a cocção o que explica porque amidos de cereais são menos solúveis que amidos de tuberosas, que quase não têm lipídios. Os segmentos lineares da amilopectina também podem formar complexos, mas como esses segmentos são mais curtos, as hélices também são mais curtas, o que faz com que apenas moléculas curtas possam participar destes complexos. Mesmo os complexos da amilopectina com iodo não conseguem ser longos o suficiente para dar origem a produtos coloridos completos.

A fusão dos complexos pode ser observada através da calorimetria diferencial. Esta transição hidrotérmica é reversível, ao contrário da gelatinização. Assim, durante o resfriamento da amostra pode-se observar uma exoterma de re-estruturação destes complexos. Mestres et al. (1996) mostram que é possível dosar a amilose e amilopectina através destes complexos. Adicionando-se lisofosfolipídios a uma amostra de amido, ocorre reação entre os fosfolipídios e a amilose, que é medido através da área da exoterma durante o resfriamento. Como a amilopectina não forma complexo como estes compostos, essa área é proporcional à concentração de amilose na amostra. A secagem em estufa do arroz macerado ou parboilizado é uma aplicação industrial que dá formação à complexos. Durante este tratamento hidrotérmico, forma-se uma estrutura cristalina do tipo V que se funde a temperaturas acima de 100°C. Esta estrutura termoresistente explica porque o arroz assim tratado não fica pegajoso após a cocção em água fervente. Existem também muitos aditivos alimentares a base de lipídios para modificar as propriedades através da complexação com a amilose.

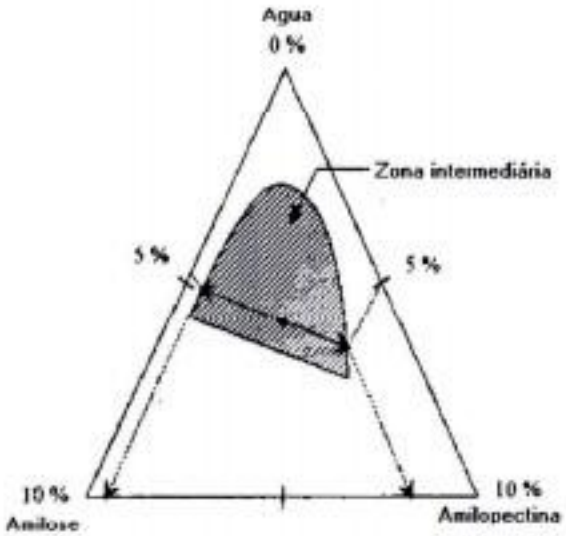
8.5.3. A GELEIFICAÇÃO

Segundo Mestres (1996), a geleificação ocorre durante o resfriamento e o armazenamento (Figura 8.2) da pasta. Um gel se opõe à estrutura de uma solução, por sua estrutura. Em uma solução, existe apenas uma fase, a do solvente, em que o polímero encontra-se dissolvido. Em um gel ocorre o contrário. A fase contínua é o polímero, que forma uma estrutura na forma de uma rede tridimensional. Dentro das malhas desta rede se encontra o solvente, que se constitui na fase dispersa. São a estrutura da rede e suas propriedades mecânicas que dão ao gel suas propriedades visco elásticas. Esse tipo de junção, que ata as moléculas do polímero, permite definir alguns tipos de géis. Existem géis covalentes, iônicos como os de alginatos, ou físicos, como o amido. Neste caso as ligações dos polímeros são de baixa energia, como as do tipo hidrofóbicas, ou forças de van der Walls, por exemplo.

Segundo Miles et al., 1985 citados por Mestres (1996), é possível distinguir duas etapas no fenômeno de geleificação: a separação de fases e a cristalização ou retrogradação, que se aplica apenas no caso do amido. A separação de fases é a agregação das moléculas dos polímeros que vão formar uma rede tridimensional. Existe uma concentração mínima para que este fenômeno ocorra, denominada de concentração crítica de geleificação ou C_0. A concentração crítica de geleificação da amilose é de 1,5% p/p e de 10% p/p para amilopectina, de acordo com Ring et al., 1987, citados por Mestres (1996). Outra característica importante para o fenômeno de geleificação é sua velocidade. Para amilose em concentração duas vezes superior a sua C_0, a separação de fases a 20°C ocorre em 50 minutos, enquanto que cinco dias são necessários para que o mesmo fenômeno ocorra com a amilopectina em concentração duas vezes superior a sua C_0, a 1°C.

Segundo Ring et al., 1987, Ellis & Ring, 1985, citados por Mestres (1996), e Mestres et al., 1996, a segunda etapa da geleificação é a retrogradação. As cadeias do polímero, que se encontram agregadas no gel, se alinham para formar os cristais. Qualquer que seja o tipo do cristal do amido nativo de origem do gel, os cristais formados no gel serão sempre do tipo B, formados pela amilose e amilopectina. Entretanto os cristais de amilose fundem-se entre 120 e 150°C, enquanto que os de amilopectina fundem-se a temperaturas próximas a 50°C. Esta cristalização endurece o gel e acarreta o fenômeno de sinérese, que corresponde à expulsão de parte do solvente para fora do gel. A velocidade de retrogradação é também muito diferente para os dois polímeros. Para um gel de

amilose em concentração duas vezes superior a sua C_0, a retrogradação ocorre em um dia, enquanto que mais de 40 dias são necessários para que o mesmo fenômeno ocorra com a amilopectina em concentração duas vezes superior a sua C_0.



Fonte: Mestres (1996).

Figura 8.4.
Diagrama de fase da amilose e amilopectina segundo Kalichewsky e Ring (1987).

Ainda segundo Mestres (1996), ocorre também a separação de fases quando os dois polímeros estão misturados, como indicado na Figura 8.4. Acima de uma concentração de amido de 3% peso seco/v , ocorre uma zona entre a qual os polímeros não podem coexistir. Segundo Kalichewsky & Ring, 1987, citados por Mestres (1996), quando se tem uma mistura de amilose e amilopectina, com 50% de cada polímero para uma concentração total de 5%, as duas fases ocorrem simultaneamente, de um lado uma fase enriquecida de amilose com cerca de 90% e do outro uma fase enriquecida de amilopectina com cerca de 80%. Depois estas duas fases vão geleificar separadamente. Neste caso é possível imaginar géis mistos com glóbulos de amilopectina banhados por um gel de amilose.

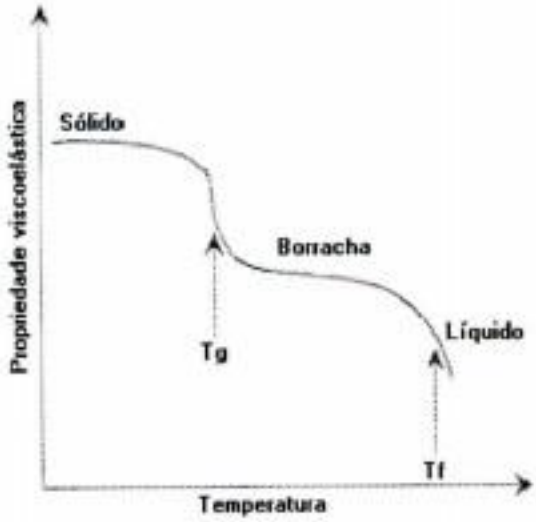
Leloup et al., 1991, citados por Mestres (1996) complementam com a informação de que, dependendo da relação de amilose/amilopectina, a fase contínua será de amilose ou amilopectina. Para uma relação amilose/amilopectina superior a 0,35, a fase contínua será de amilose e as propriedades funcionais do gel

misto serão muito próximas às de um gel puro de amilose. Ao contrário, para uma relação amilose/amilopectina inferior a 0,35, a fase contínua será constituída de glóbulos de amilopectina e as propriedades funcionais do gel misto serão muito próximas de um gel puro de amilopectina.

Para Mestres (1996) uma aplicação industrial da retrogradação da amilose encontra-se na fabricação de macarrões produzidos com amido de feijão mungo na China. Neste processo as etapas de resfriamento e armazenamento da massa a temperaturas baixas antes da secagem favorecem a formação dos cristais de amilose retrogradada com temperatura de fusão de 120 °C. Esta estrutura cristalina termo-resistente é responsável pela resistência dos macarrões quando cozidos em água fervente.

8.5.4. TRANSIÇÃO VÍTREA

Segundo Mestres (1996) a transição vítrea ocorre entre a cocção e o resfriamento do amido. Esta mudança é devida a parte amorfa do amido. Quando os sólidos semi-cristalinos são aquecidos, em todos podem ser observadas mudanças de fase. Estas propriedades podem ser observadas em partículas através de suas propriedades visco elásticas (Figura 8.5).



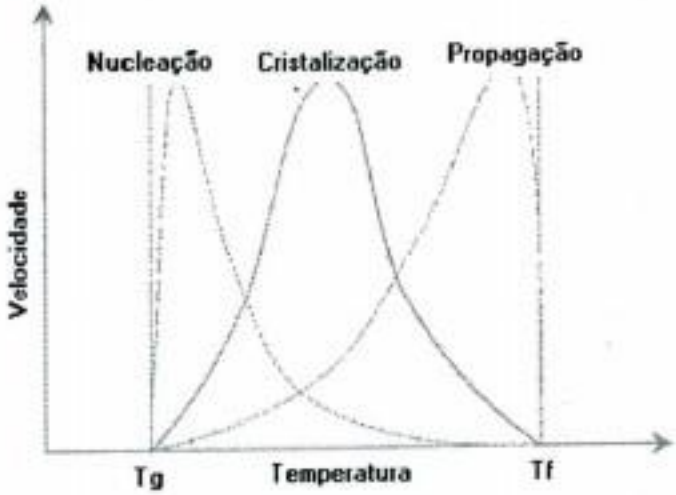
Fonte: Mestres (1996).

Figura 8.5.
Transições termo-mecânicas de um polímero semi cristalino

Na Figura 8.5 observa-se a primeira transição vítrea a uma temperatura T_g, quando se passa de um sólido rígido a um sólido elástico. Esse fenômeno ocorre porque acima desta temperatura as partes amorfas podem mover-se. A uma temperatura mais alta, T_f, ocorre a fusão que leva a formação de um líquido. Segundo Levine & Slade, 1992, citados por Mestres (1996), em teoria a relação T_g/T_f é de 1,5, o que pode ser verificado em alguns polímeros sintéticos.

Segundo Zeleznack & Hoseney, 1987, citados por Mestres (1996), e Biliaderis et al. (1986), no caso do amido, T_g está muito próxima da temperatura de gelatinização e é de difícil verificação. Como para a temperatura de gelatinização, a temperatura de transição vítrea do amido nativo aumenta exponencialmente quando a umidade diminui abaixo de 25% p/p, sendo de 200°C para um amido seco. Além disso, as duas fases se influenciam mutuamente e a temperatura de transição vítrea de um amido gelatinizado é menor que a de um amido nativo.

Segundo Levine & Slade, 1992, citados por Mestres (1996) o fenômeno da transição vítrea é muito importante para a retrogradação. Considera-se que há duas fases em todos os fenômenos de cristalização, como encontra-se representado na Figura 8.6. A primeira é a **nucleação** em que os ladrilhos elementares dos cristais se formam e que, no caso do amido, corresponde a formação das duplas hélices. A velocidade desta etapa é máxima a uma temperatura baixa, próxima de T_g. A segunda fase, denominada **propagação**, corresponde ao crescimento dos cristais e é alta a uma temperatura superior a T_g. A velocidade desta etapa é máxima a uma temperatura próxima de T_f. A velocidade de cristalização é um compromisso entre estas duas temperaturas. É máxima entre T_g e T_f. Assim, para facilitar a cristalização, a melhor maneira é usar ciclos de resfriamento a uma temperatura próxima de T_g para favorecer a nucleação e aquecimento a uma temperatura próxima de T_f para acelerar a propagação. Este processo é utilizado para preparar um amido muito retrogradado que pode ser considerado uma fibra alimentícia.



Fonte: Mestres (1996).

Figura 8.6.
Influência da temperatura sobre a velocidade de cristalização de um polímero.

Os grânulos de amido apresentam áreas cristalinas e amorfas, o que está relacionado à presença de macromoléculas ramificadas e lineares. A amilopectina de amidos de diferentes fontes apresenta variações em termos de comprimento das ramificações resultando em grandes variações das propriedades funcionais. Áreas cristalinas mantêm a integridade dos grânulos, permitindo que ocorra inchamento mas não a completa dispersão das macromoléculas. Durante o aquecimento de uma suspensão aquosa de amido as áreas amorfas absorvem água rapidamente e incham, permanecendo unidas pelas regiões cristalinas. Os grânulos inchados são elásticos, responsáveis pela viscosidade das pastas obtidas. Tratamentos térmicos drásticos podem eliminar completamente as áreas cristalinas com a ruptura dos grânulos. Quando coloca-se em um gráfico o inchamento dos grânulos em relação a temperatura obtém-se uma curva que mostra o progressivo relaxamento das forças intragranulares, o que permite a comparação do nível energético necessário para a promoção da gomificação e formação de pastas viscosas de amidos diferentes. Assim como o poder de inchamento, a solubilidade do amido mostra comportamento variável com a temperatura. O gráfico que relaciona poder de inchamento e solubilidade revela informações importantes a respeito da integridade granular. A fécula de batata, por exemplo, que tem elevado poder de inchamento, é proporcionalmente muito menos solúvel que outros amidos em todos os graus de inchamento. Apesar de fracas, as

interações intragranulares na fécula de batata são capazes de impedir a grande liberação de material solúvel do interior dos grânulos (Leach et al., 1959).

8.6. RETROGRADAÇÃO

Como definido por Atwell et al. (1988), a retrogradação é o processo que ocorre quando as moléculas de amido gelatinizadas começam a se reassociar favorecendo uma estrutura mais ordenada. O amido em certas condições, após cozimento em água, sofre dextrinização e hidrólise parciais, mas posteriormente sofre polimerizações, transformando-se em produto insolúvel e inatacável pelas amilases. O nome retrogradação é dado porque o amido volta à sua condição de insolubilidade em água fria. É frequente em pastas de amido envelhecidas. Considera-se que a retrogradação se origina da tendência das moléculas ou de grupos de moléculas, de amido dissolvido, se unirem umas às outras através de pontes de hidrogênio, dando formação a partículas de maior tamanho, numa tentativa de cristalização de moléculas grandes e pesadas que, por essa razão, precipitam.

8.7. VISCOSIDADE

A transição de uma suspensão de amido em água para pasta, quando calor é aplicado, é acompanhada por um grande aumento de viscosidade. Alterações de viscosidade também acompanham a formação de gel pelo resfriamento das mesmas. Essas variações de viscosidade das pastas de amido são medidas em viscoamilógrafo, que registra a alteração da viscosidade de um sistema amido - água, sob agitação, em relação a temperatura e tempo. O amido de mandioca é de alta expansão porque seus grânulos sofrem grande inchamento quando aquecidos em água, porém as forças associativas internas tornam-se frágeis com a agitação mecânica fazendo com que o viscograma Brabender apresente um pico de viscosidade, seguido de uma acentuada queda durante o cozimento (Schoch & Maywald, 1968).

Algumas das avaliações importantes que constam da literatura são: calorimetria diferencial de varredura (DSC), viscosidade Brabender, visco elasticidade, cor, transparência e consistência do gel, como forma de avaliar seu poder de adesão e resistência ao cizalhamento. A calorimetria diferencial per-

mite avaliar pontos de consumo de energia, que encontram paralelo com os obtidos com o amilógrafo Brabender. A viscosidade é um parâmetro importante. A forma de medida mais tradicional é através do viscoamilógrafo Brabender, utilizando-se o método proposto por Mazurs et al. (1957). Um problema que se apresenta quando se pretende comparar as informações existentes na literatura, que são abundantes, é o relativo ao uso de concentrações diferentes, na obtenção dos viscogramas Brabender. Esse ajuste é necessário para que os gráficos sejam obtidos dentro dos limites de 0 a 1000 Unidades Brabender. Para contornar esse problema, a maioria dos trabalhos relatados na literatura, coloca no mesmo gráfico alguns amidos considerados padrões, como o de milho e a de batata. A fécula de mandioca também é encontrada como padrão, embora não tão freqüentemente. Outro problema que se apresenta é que a extração influi fortemente nas propriedades do amido, incluindo a viscosidade. As amostras de fécula de mandioca disponíveis na Europa e Estados Unidos nem sempre são provenientes de laboratórios, sendo em sua maioria de origem comercial. Essa procedência poderá alterar as características destas amostras tomadas como padrão.

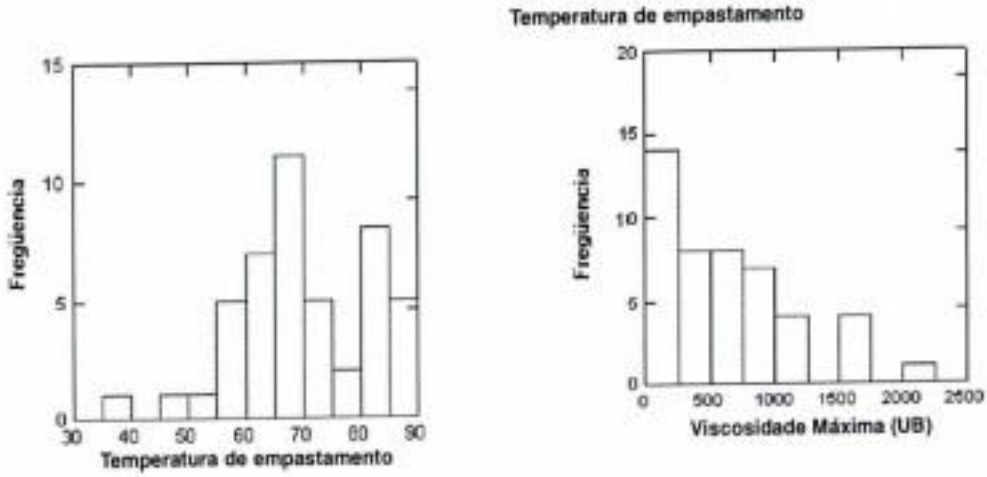
A viscosidade de pastas de amido, avaliada em viscoamilógrafo parece ser determinada por dois fatores: o grau de inchamento dos grânulos e a resistência desses grânulos à dissolução pelo calor ou a fragmentação pela agitação mecânica. Há amidos com alto poder de inchamento como os de batata, de mandioca e os cerosos. Os grânulos desses amidos incham muito quando cozidos em água e as forças de manutenção se tornam frágeis frente a agitação mecânica, o que é revelado pela instabilidade ao cozimento. Amidos ricos em amilose, por outro lado, apresentam grânulos com inchamento limitado. Devido a rigidez interna das moléculas lineares fortemente associadas, os grânulos desses amidos não incham o suficiente para formar pastas viscosas quando cozidos em água sob condições normais (Schoch & Maywald, 1968).

TABELA 8.6.
Características dos viscoamilogramas de amidos medidas em aparelho Brabender.

Nome científico Variedades diferentes	Temperatura Gelatinização ºC	Viscosidade Brabender U.B.			
		Máxima	a 90ºC	90ºC/20min	a 50 ºC
Arracacia xanthorrhiza	58,6	1180	480	355	487
Arracacia xanthorrihiza	58,8	500	480	355	487
Arracacia xanthorrhiza	58,8	717	680	375	480
Canna indica	62,0	1120	1110	800	792
Canna indica	66,4	1510	700	865	
Canna indica	67,0	1150	710	810	1135
Oxalis tuberosa	46,1	865	532	335	440
Oxalis tuberosa	37,2	1150	820	307	445
Solanum tuberosum	62,5	1500	421	648	810
Solanum tuberosum	57,2	1530	820	505	690
Solanum tuberosum	61,0	2080	1030	565	800
Ullucus tuberosa	55,0	865	650	338	392
Ullucus tuberous	62,5	818	815	560	690
Tropaeolum tuberosum	54,0	930	880	585	750
Colocasia esculenta	76,4	250	177	158	250
Dioscorea alata	82,8	346	142	220	338
Dioscorea alata	83,5	560	230	293	535
Dioscorea alata	84,2	100	34	53	96
Dioscorea alata	83,0	330	158	200	315
Dioscorea bulbifera	83,5	320	120	193	307
Dioscorea esculenta	77,5	200	124	140	197
Dioscorea rotundate	81,2	385	232	250	378
Ipomoea batatas	86,0	835	365	380	600
Ipomoea batatas	67,0	887	390	419	660
Ipomoea batatas	68,0	731	395	425	895
Ipomoea batatas	67,0	730	368	419	690
Ipomoea batatas	69,0	760	405	448	710
Ipomoea batatas	65,1	520	433	341	458
Manihot esculenta Crantz	63,2	482	330	250	410
Manihot esculenta Crantz	66,4	280	357	217	352
Maranta arundinacea	61,0	570	430	375	570
Pachyrrhizus erosus	68,5	140	73	80	128
Xanthosoma sagittifolium	73,8	236	107	123	220
Artocarpus afilis	70,8	43	40	43	37
Mauriba flexuosa	67,8	197	123	86	106
Musa paradisfaca	73,6	439	278	300	423
Musa sapantum	69,2	595	262	398	575
Xanthosoma rubustum	74,5	76	32	41	65
Zamia chigua	74,5	202	145	119	198
Oryzae sativa	86,5	45	10	45	40
Sarghum vulgare	86,6	56	8	50	55
Triticum aestivum	86,6	57	3	20	56
Zea mays	86,5	114	20	105	102
Zea mays (ceroso)	60,2	100	17	27	93

Fonte: Bermudez (1997)

Os dados de literatura disponibilizados por Bermudez (1997) representam uma enorme vantagem para a realização de uma análise global, já que foram obtidos pela mesma metodologia, no mesmo laboratório. Cereda (2000) elaborou histogramas com esses resultados, que são apresentados nas Figuras de 8.7 a 8.9.

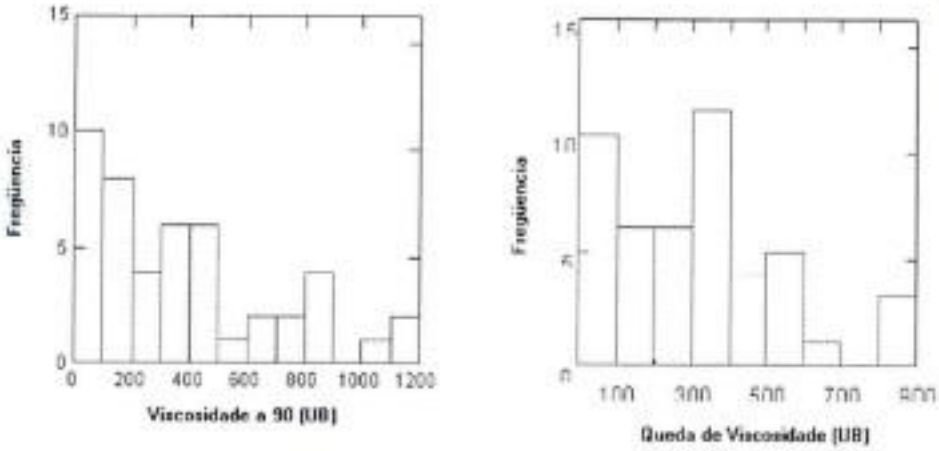


Fonte: Cereda (2000)

Figura 8.7
Histogramas de temperatura de gel (°C) e viscosidade máxima (U.B.), baseados em dados de Bermudez (1997).

Um fator importante para definir os usos industriais futuros do amido em alimentos é sua relação com água, temperatura e formação de gel. Grânulos de amidos nativos são insolúveis em água abaixo de sua temperatura de empastamento. Geralmente os amidos extraídos de tuberosas apresentam temperaturas de empastamento mais baixas que os de amidos de cereais. As temperaturas de empastamento e de viscosidade máximas obtidas de viscogramas Brabender na forma dos histogramas de distribuição são aprontadas na Figura 8.7. Baixas temperaturas de empastamento representam um potencial favorável para alimentos de preparo instantâneo como macarrões, sopas e sobremesas como pudins. Na literatura os valores mais baixos de temperatura de empastamento são apresentados por *Oxalis tuberosa* (37.2 e 46.13°C) e *Arracacia xanthorrhiza*, a mandioquinha-salsa, seguida pela araruta (*Maranta arundinacea*). As características viscoelásticas também determinam o potencial de aplicação do amido. Os amidos de cereais são mais consistentes, opacos, e de viscosidades mais baixas e são usados na elaboração de sobremesas. Os amidos de tuberosas são mais frágeis, com alta viscosidade e transparência ou translucidez. Valores

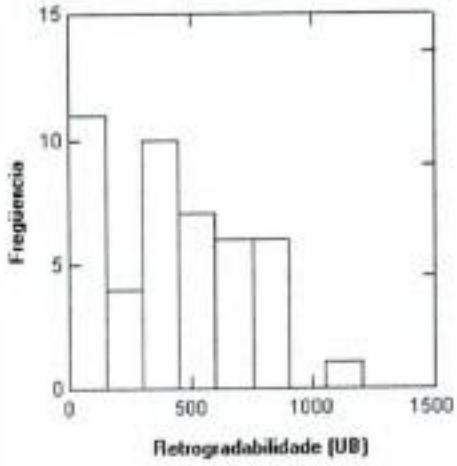
muito baixos foram encontrados para algumas tuberosas não comerciais como artocarpos e afilis, seguida de perto por biri. A distribuição apresentou um padrão assintótico decrescente com os valores mais freqüentes entre 200 e 1000, os mais altos menos freqüentes que os baixos.



Fonte: Cereda (2000)

Figure 8.8.
Histogramas de Viscosidade a 90 °C e Queda de Viscosidade (U.B.), baseados em dados de Bermudez (1997).

A Figura 8.8 apresenta o padrão de histograma para a distribuição das medidas de viscosidade a 90°C e queda de viscosidade (90-90/1 hora) medidos em U.B. A variação da viscosidade a 90°C não apresentou padrão de curva normal. Os valores mais freqüentes de viscosidade estiveram concentrados entre 100 e 500 UB e valores próximos a 600 até 1200 UB foram menos freqüentes. A queda de viscosidade mostrou padrão similar, com valores concentrados entre 100 e 600 UB e isolados de 800 UB. A queda de viscosidade é função da fragilidade dos grânulos inchados, por ação do calor e agitação mecânica (Cereda, 2000).



Fonte: Cereda (2000)

Figura 8.9.
Histogramas de Retrogradação (U.B.) de amidos de tuberosas, baseados em dados de Bermudez (1997).

A Figura 8.9. mostra o padrão de distribuição dos dados sobre retrogradação das pastas de amido. O histograma mostra maiores concentrações em valores entre 100 e 800 UB (Cereda, 2000).

Como todas essas informações sobre viscosidade tem origem na mesma pasta, Cereda (2000) estabeleceu os valores de correlação entre os pontos críticos de viscosidade Brabender, que são apresentadas na Tabela 8.7.

Tabela 8.7.
Correlação (Valor de R) para os pontos críticos de viscograma Brabender em pastas, obtidas de 45 observações de Bermudez (1997).

	Máxima	Visc90ºC	Queda	Retrogradação
Máxima	1.000			
Visc90º C	0.876	1.000		
Queda	0.849	0.860	1.000	
Retrogradação	0.829	0.787	0.959	1.000

Fonte: Cereda (2000)

Todos os pontos críticos apresentaram correlação elevada e significativa, mas o valor de R mais elevado foi para a correlação entre queda de viscosidade e retrogradação, mostrando que quanto maior a queda, maior a retrogradação das pastas.

Quando uma pasta de amido é deixada em repouso, sem agitação antes ou depois de esfriar, a tendência é que se estabeleçam ligações intermoleculares, formando um gel. As regiões de tais ligações nos géis aumentam em número durante o período de repouso tornando a rede mais firme e compacta, em diferentes graus segundo o número, tamanho e distribuição das regiões micelares (Hodge & Osman, 1985). A consistência das pastas de amido de mandioca aumenta muito pouco com o resfriamento, indicando um baixo potencial de formação de gel (Rickard et al., 1991), ao contrário do que ocorre com cereais e leguminosas. De acordo com Swinkels (1985) as moléculas mais longas da amilose do amido de mandioca apresentam uma tendência menor à retrogradação e uma força de ligação mais elevada se comparadas às amiloses de baixo grau de polimerização, como são as do milho e trigo.

O equipamento Brabender vem sendo gradualmente substituído pelo *Rapid Visco Analyser* (RVA), que proporciona mensurações equivalentes, usando menor quantidade de amostra e permitindo a avaliação da estabilidade térmica, temperaturas características e estabilidade oxidativa, assim como a interação com outros componentes da fração amilácea (lipídios, proteínas, fósforo, etc.).

A concentração das suspensões de amido tem grande influência no perfil viscoamilográfico das pastas. Aumentando-se a concentração de amido a viscosidade aumenta e a temperatura de empastamento diminui. Não se deve confundir essa temperatura de pasta com a temperatura de gelatinização, pois a primeira depende da concentração de amido em suspensão assim como da sensibilidade do viscoamilógrafo e a segunda representa a temperatura na qual a estrutura cristalina do grânulo se funde. Outra observação é a de que geralmente ocorre um pico de viscosidade nos amilogramas obtidos com suspensões mais concentradas de amido, muitas vezes ausente em concentrações mais baixas (Mestres & Mouquet, 1996).

TABELA 8.8.
Características dos viscoamilogramas de amidos segundo a literatura.

Espécies	Referências	Concentração %	Temperatura Gelatinização ºC	Viscograma Brabender
Amaranthus cruentus	Wu et al. (1995) *	9	-*-	Disponível
Amorphophallus campanulatus	Wankhede & Sajjan (1981)	10	73 – 80,5	-*-
Cajanus cajan	Tinay et al. (1983)	7,5	71 – 78	Disponível
	Rosenthal et al. (1970)	5, 6, 7, e 8	67 – 78	
Cicer arientinum	Tinay et al. (1983)	7,5	67- 76	
Curcubita foetidissima	Toufelli & Baydoum (1995)*	6	57 – 70,8	-*-
Digitaria exilis	Carcea & Acquistucci, 1997*	5	-*-	Disponível
Dioclea malacocarpa	Rosenthal & Espindola (1969)	4	64 - 74	Disponível
Dioscorea dumetorum	Nkala et al. (1994)*	-*-	83	-*-
Dolichos lablab	Tinay et al. (1983)	7,5	73 – 80	
Enset ventricosum	Gebre-Mariam et al. (1996)*	6	61,8 – 71,7	-*-
Ipomoea trifida cva	Tinay et al. (1983)	7,5	?	
Ipomoea trifida cvb	Tinay et al. (1983)	7,5	65 - 7,9	
Musa cavendish	Ling et al. (1982)	6	70,01 –74,6	Disponível
Musa paradisiaca	Pérez (1997)	8	59,3 - 95	Disponível
Oryzae sativa	Juliano & Perdon (1975)	6,7	63 - 74	-*-
Pachyrhizus erosus	Melo et al. (1994)	-*-	67 - 82	-*-
Paspalum scrobiculatum	Paramahans et al. (1980)	10	57 - 68	Disponível
Persea americana	Kahn (1987)	7 e 9	62 - 75	
Phaseolus aconitifolius	Wankhede & Ramteke (1982)	-*-	62 - 72	
Phaseolus vulgaris	Sathe & Salunhe, (1981)	8,6	62,5 - 67	-*-
Piper nigrum	Bhat & Tharanathan (1983)*	10	70 - 75	Disponível
Pueraria tuberosa	Soni & Agarwal (1983)	-*-	85 -95	Disponível
Sorghun vulgare (branco)	Pérez et al. (1997)	-*-	75 -93	-*-
Sorghun vulgare (negro)	Pérez et al. (1997)	-*-	72 - 87	-*-
Zingiber officinale	Reyes et al. (1982)	8,8	76 – 85	-*-

* Citados por Bermudez (1997)

-*- Dados não disponíveis

Alexander (1995) questiona o porquê de se processar amido de batata se o amido de milho é mais barato e disponível. A resposta, para o autor é que sob muitos aspectos o amido de batata é superior. O amido de batata apresenta uma série de propriedades interessantes que o fazem desejáveis em indústrias de

alimentos e em outras aplicações. E o que pode ser dito sobre o amido nativo de batata, pode ser também dito para seus amidos modificados. Em primeiro lugar o amido de batata é muito mais viscoso que os amidos comerciais disponíveis.

Alguns amidos de raízes, quando panificados apresentam a habilidade incomum de expansão sem uso de extrusão. Essa forma de modificação é pouco mencionada na literatura e a metodologia para avaliação da expansão foi desenvolvida por Cereda (1983), sendo expressa em volume específico (mL/g).

8.8. TRANSPARÊNCIA DA PASTA DE AMIDO

A transparência/opacidade da pasta de amido é um atributo importante de qualidade deste produto e varia consideravelmente com a fonte botânica. Maiores teores de amilose no amido resultam em pastas mais opacas enquanto teores menores propiciam pastas mais claras (Ziemba, 1965). A transparência da pasta é afetada também pelo pH, presença de sais e procedimentos de solubilização (Greenwood, 1964).

Os grânulos de alguns amidos tais como os de mandioca, se dispersam quase que completamente em água quente, mas as imagens vistas através de suas pastas não são tão claras quanto àquelas vistas em fécula de batata. Durante a dissolução as moléculas da fécula de mandioca têm conformação em colapso, e podem se associar para formar zonas de junção (Craig et al., 1989). Estas zonas são grandes se comparadas com o comprimento de onda da iluminação. A luz é dispersa por reflexão da superfície destas zonas e as pastas parecem brancas contra um fundo preto. A imagem de um objeto visto através de uma pasta de mandioca não é inteiramente clara porque sua dispersão da luz pelas zonas de junção reduzem a intensidade da luz transmitida através da pasta e porque a luz dispersa retorna ao observador, iluminando parcialmente as áreas escuras da imagem. De acordo com estes autores esta formação de zonas de junção, que leva à brancura, não é somente intramolecular, mas também pode ser intermolecular e está ligada possivelmente à estrutura da amilopectina. Craig et al. (1989) encontraram 73% de transmitância a 650 nanômetros (nm) para fécula de mandioca.

8.9. DEXTRINIZAÇÃO

Aquecido a 160°C o amido granular transforma-se em uma massa amarela, solúvel em água, que nada mais é do que dextrina. Esta também se obtém aquecendo-se o amido em solução diluída de HNO_3 a uma temperatura pouco acima da temperatura de ebulição da água. A 200°C a dextrinização é completa e acima desta temperatura o amido se decompõe, com a formação de caramelos e produtos escuros e amargos.

8.10. HIDRÓLISE DO AMIDO

A hidrólise do amido, tanto para fins analíticos quanto para fins industriais, pode ser feita por dois processos: químico e enzimático. O amido não tem sabor, mas seus produtos de hidrólise apresentam gosto adocicado crescente até que atingindo a maltose e frutose, são doces.

Processo Químico

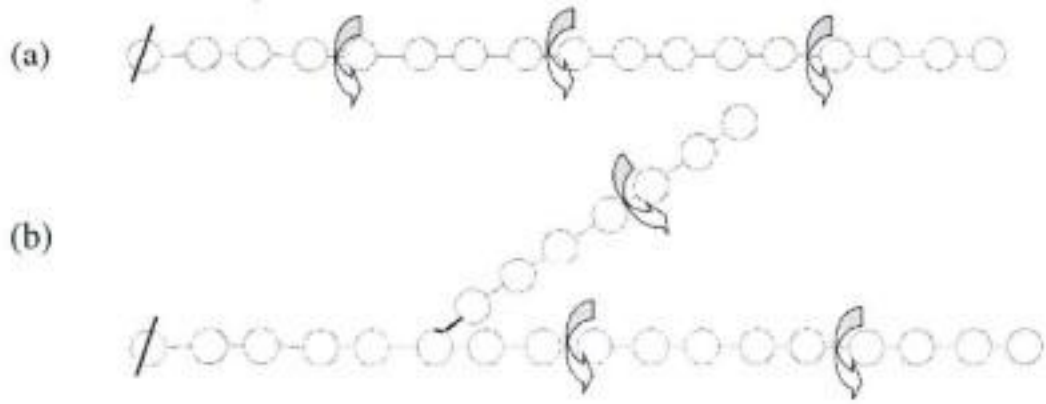
Vários compostos químicos induzem a hidrólise do amido alguns sozinhos e outros com auxílio de um processo físico como calor ou pressão, que são catalisadores. O tratamento mais utilizado tem sido com ácidos minerais, diluídos ou não. A hidrólise se dá por desdobramento total das moléculas de amilose ou amilopectina, que, ao se romperem transformam-se em dextrinas cada vez mais simples e finalmente em glicose. Quando se usa ácido, a hidrólise é tanto mais rápida quanto maior o poder ionizante do ácido. A hidrólise também depende da temperatura, já que em ebulição atinge a velocidade máxima, sob pressão normal. Aumenta-se ainda mais a velocidade quando se utiliza pressão elevada.

Processo Biológico

O processo biológico se dá pela ação de enzimas. Elas podem ser concentradas, purificadas e utilizadas industrialmente. Outro processo é inocular a matéria-prima com microrganismos produtores de enzimas. A hidrólise pelo malte usa enzimas vegetais. O malte, cevada germinada, seca e moída, é bastante utilizado quando se trata de hidrólise industrial com finalidade alimentícia. Além da cevada, costuma-se denominar malte outros cereais germinados, devendo-se

especificar a origem, como por exemplo: malte de milho, malte de arroz, etc. É muito rico em diversas enzimas, principalmente as amilolíticas, tais como: α-amilase e β-amilase e maltase.

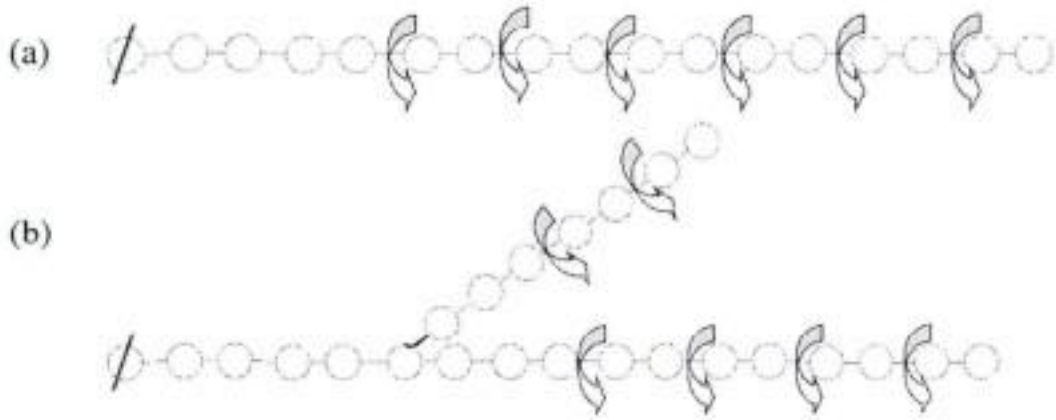
A α-amilase ataca a amilose e a amilopectina nas ligações α(1→4) ao acaso, deixando as ligações α(1→6) intactas, iniciando o ataque pelas extremidades não redutoras (Figura 8.10).



Fonte:

FIGURA 8.10.
Ação da α-amilase sobre amilose (a) e amilopectina (b).

A β-amilase ataca a cadeia de amido nas extremidades, formando sempre resíduos de maltose. Do mesmo modo que a alfa-amilase, não rompe as ligações α(1→6) e ataca pelas extremidades não redutoras (Figura 8.11).



Fonte:

FIGURA 8.11.
Ação da β-amilase sobre amilose (a) e amilopectina (b).

Da ação conjunta destas duas enzimas sobre o amido resultam no final, moléculas de maltose e moléculas de dextrinas-limite (com 3 a 4 resíduos de glicose) e, ocasionalmente glicose. A hidrólise do amido pelo malte é comum antes da fermentação alcoólica nas fábricas de whisky, vodka, cerveja e mesmo em produção de álcool industrial. Isto porque as leveduras alcoólicas são incapazes de se utilizar diretamente do amido para suas transformações metabólicas.

Quanto maior o teor de amilopectina na matéria-prima para fermentação, maior a quantidade de dextrinas-limite e menor o rendimento em maltose. Dextrinas-limite são denominadas aquelas estruturas que resultam do final do ataque das enzimas alfa e beta amilase.

A proporção final de dextrinas-limite e de maltose é também influenciada pela temperatura. Assim, entre 40 e 60°C obtém-se o máximo de maltose (cerca de 80%) e o restante em dextrinas, o que é de grande importância sob o ponto de vista industrial. Na indústria de álcool é interessante a obtenção máxima de maltose, pois esta proporcionará maior rendimento em álcool. Já nas cervejarias, principalmente no preparo de alguns tipos de cervejas mais encorpadas, é interessante a formação de certa quantidade de dextrinas-limite.

É possível acompanhar a hidrólise biológica pelas reações com iodo (iodo/iodeto de potássio, como na Figura 8.12).

$(C_6H_{10}O_5)_n$ Amido (Azul)	+ H_2O ——>	$C_{12}H_{22}O_{11}$ Maltose (incolor)	+	$(C_6H_{10}O_5)_{n-2}$ Amilo-Dextrina (violeta)
$(C_6H_{10}O_5)_{n-2}$ Amilo-dextrina (violeta)	+ H_2O ——>	$C_{12}H_{22}O_{11}$ Maltose (incolor)	+	$(C_6H_{10}O_5)_{n-4}$ Eritro-dextrina (vermelho)
$(C_6H_{10}O_5)$ Eritro-dextrina (vermelho)	+ H_2O ——>	$C_{12}H_{22}O_{11}$ Maltose (incolor)	+	$(C_6H_{10}O_5)_{n-6}$ Acro-dextrina (incolor)
$(C_6H_{10}O_5)_{n-6}$ Acro-dextrina (incolor)	+ H_2O ——>	$C_{12}H_{22}O_{11}$ Maltose (incolor)	+	$(C_6H_{10}O_5)_{n-8}$ Dextrina-limite (incolor)
$C_{12}H_{22}O_{11}$ Maltose (incolor)	+ H_2O ——>	$2\ C_6H_{12}O_6$ Glicose (incolor)		

Figura 8.12.
Hidrólise enzimática de amido e cor do complexo do iodo com seus produtos.

Hidrólise por fungos e microrganismos

Certas espécies de fungos, que produzem enzimas amilolíticas em grande quantidade são utilizadas pela indústria. Entre as espécies mais comumente usadas, citam-se *Aspergillus orizae*, *A. niger*, *A. flavus*, alguns dos gêneros *Mucor*, *Amilomyces* e *Rhizopus*. Como em fungos é comum a existência de maltase, o processo normalmente chega até glicose. Podem ocorrer também enzimas especiais como amilo (1→6) glucosidase e limite-dextrinase que têm ação sobre as ligações α(1→6), possibilitando a hidrólise total do amido a glicose.

Há processos industriais (Processo Amilo) nos quais é comum a adição conjunta de culturas puras de *Rhizopus* sp e de leveduras ao produto preparado (cozido e gomificado) para ser sacarificado. Enquanto o fungo promove a sacarificação do material amiláceo, a levedura se encarrega da fermentação. Ambos os microrganismos se desenvolveu em boas condições.

Podem ser utilizadas também certas espécies de bactérias como *Bacilus subtilis*, *B. mesentericus* e *Clostridium* sp.

Sucos Digestivos

A ptialina e os sucos gástricos contêm amilases. Entre os índios do Brasil existe uma bebida feita a partir de mandioca (e entre os Incas parece ter havido a partir do milho) onde a sacarificação do amido era feita pela saliva, na matéria-prima cozida.

8.11. AMIDOS MODIFICADOS

Para preencher as várias demandas para funcionalidades em produtos amiláceos diferentes, o amido processado industrialmente pode ser modificado enzimaticamente, fisicamente ou quimicamente (Van der Burgt et al., 2000).

Na maioria das modificações químicas do amido, normalmente referidas como derivatizações químicas, a forma granular é mantida e grupos hidroxilas são parcialmente substituídos produzindo éteres ou ésteres de amido, assim como amidos aniônicos e catiônicos. Outros tipos de derivações químicas, são a oxidação, ligação cruzada e o *grafting* (Van der Burgt et al., 2000). Uma grande quantidade de amidos modificados é usada nos setores alimentícios e não alimentícios com perfis de aplicação direcionados empiricamente (Roper, 1996).

Atualmente, na busca por (novas) aplicações de polissacarídeos (modificados), e do amido, em particular, a pesquisa segue a estratégia do "desenvolvi-

mento sustentável". Aqui, o objetivo é atingir um balanço entre o crescimento global da população e da economia, a redução do ônus ao ecossistema e tendências e demandas da sociedade em geral (van der Burgt et al., 2000).

8.12. INFLUÊNCIA GENÉTICA SOBRE PROPRIEDADES DO AMIDO

Estudos têm demonstrado a importância da determinação genética em propriedades do amido. Diferentes variedades de batata doce, estudadas por Ishiguro et al. (2000) mostraram diferenças significativas quanto a retrogradação medida pela firmeza do gel e pelo percentual de água liberado (sinérese) pelo gel. Estas diferenças se correlacionaram com teor de amilose e distribuição do tamanho de cadeia, ou seja, a retrogradação deste amido ocorre preferencialmente na amilose e nas cadeias extremamente longas de amilopectina. Noda et al. (1997) também observaram alterações nas propriedades das pastas de amido de batata doce e nas proporções de cadeias curtas de amilopectina com as diferentes datas de plantio e colheita das plantas.

No caso da batata inglesa foi determinada variação genética em propriedades morfológicas do amido, tais como forma e tamanho dos grânulos (Haase & Plate, 1996; Vasantham et al., 1999), em propriedades químicas tais como teor de amilose, teor de fósforo (Haase & Plate, 1996 e Wiesenborn et al., 1994) e propriedades físicas tais como as de cristalinidade relativa (Vasantham et al., 1999) e características reológicas da pasta (Haase & Plate, 1996; Vasantham et al., 1999). As diferenças mais evidentes aconteceram para as propriedades reológicas do amido, onde os valores de viscosidade e retrogradação demonstraram o efeito pronunciado das variedades (Haase & Plate, 1996 e Vasantham et al., 1999). Entretanto, em alguma extensão os efeitos genéticos podem ser influenciados por condições climáticas e de solo.

Em anos recentes a importância do ambiente como fator controlador da síntese do amido nos vegetais, bem como da composição e da funcionalidade desses amidos tem recebido crescente atenção. No caso de tuberosas, a influência de condições climáticas durante o desenvolvimento de algumas culturas e ainda, da idade da planta sobre a síntese e propriedades de seus amidos também tem sido estudada, embora, comparativamente aos cereais, exista um menor número de trabalhos na literatura. Estes trabalhos tratam das matérias-primas mais convencionais.

Os efeitos da temperatura na síntese, tamanho e composição dos grânulos de

amido da batata inglesa é muito menos conhecido que os efeitos sobre os cereais, provavelmente porque estes tubérculos são de manuseio relativamente mais difícil. O fato das batatas se desenvolverem sob o solo e ainda dos tubérculos apresentarem maior variação de tamanho torna mais difícil relacionar os efeitos diretos da temperatura sobre os grânulos de amido sob a mesma base de comparação, ou seja, relacionar a mesma região dos tubérculos de diferentes plantas (Debon et al., 1998). Os trabalhos descritos por Hizukuri (1969) e Nikuni et al. (1969), entretanto, estudaram esta relação e observaram que os amidos extraídos de tubérculos que se desenvolveram em temperaturas mais elevadas apresentaram um maior teor de amilose, menor teor de fósforo e uma maior temperatura de empastamento, embora os grânulos parecessem expandir mais facilmente. Outros estudos (Cottrell,1995) mostraram que temperaturas mais elevadas durante o crescimento de plantas causam elevação na temperatura de gelatinização do amido de batata, entretanto, a entalpia de gelatinização não é alterada significativamente. Nestes estudos o padrão de difração de raio X do tipo B não foi afetado pela temperatura durante o desenvolvimento das plantas.

Estudando o efeito da fertilização sobre a produção e qualidade dos tubérculos de batata, Haase & Plate (1996) observaram um incremento destes parâmetros, embora as propriedades do amido tenham permanecido inalteradas. Até mesmo a fertilização direta com fósforo não resulta em efeito pronunciado nas propriedades desse amido.

Para algumas culturas o período de desenvolvimento das plantas é mais longo, como é o caso da mandioca destinada ao uso industrial, que pode apresentar um a dois ciclos, podendo ser colhida dos 10 aos 24 meses. Nos trópicos isto significa que as raízes de armazenamento podem passar por estações secas e chuvosas. A sazonalidade afeta a qualidade do amido nesta cultura. Entretanto, os fatores que afetam esta qualidade e o mecanismo para explicar isto não estão ainda claramente identificados.

Moorthy & Ramanujam (1986) estudaram amido de plantas de mandioca dos 6 aos 18 meses e não encontraram diferenças significativas no tamanho dos grânulos, mas observaram alteração no poder de expansão dos grânulos aos 14 - 16 meses.

Asaoka et al. (1992) estudaram o efeito das cultivares e da estação de crescimento de plantas na Colômbia (temperatura mais ou menos constante ao longo do ano, mas com estações secas e chuvosas) e observaram diferenças entre as temperaturas de gelatinização dos amidos, determinadas por DSC, e de valores

de viscosidade de plantas colhidas em diferentes estações (épocas) do ano. Os autores supõem que a variação da precipitação pluviométrica pode levar a diferenças significativas na temperatura do solo e no ambiente em torno das raízes em crescimento. Citam que em outras culturas, como o arroz, foi observada correlação entre temperatura durante o período de síntese do amido na planta e temperatura de gelatinização do amido.

Sarmento (1997) estudando as características do amido de cultivares de mandioca recomendadas para uso industrial no Estado de São Paulo - Brasil, durante o período dos 10 aos 24 meses, observou variação em função da cultivar e do ambiente. Foi observada variação significativa do teor de amilose presente nos amidos, entretanto, sem tendência definida com o tempo. Não foi observada variação na intensidade dos picos de difração de raio X dos grânulos de amido. Ocorreu aumento no tamanho e do poder de expansão dos grânulos a partir dos 16-18 meses de idade, o que refletiu em maior transparência das pastas de amido. No viscograma Brabender a viscosidade máxima e a temperatura de empastamento apresentaram variações. Comparando-se as cultivares estudadas, foi observado que em três delas (Mico, Fibra, IAC 12-829) ocorreram variações mais acentuadas nas propriedades do amido ao longo do desenvolvimento das plantas. O amido da cultivar Branca de Santa Catarina, entretanto, apresentou propriedades mais estáveis durante o mesmo período estudado.

Sriroth et al. (1999) estudaram na Tailândia, a influência do ambiente e da idade da cultura (dos 6 aos 16 meses) sobre as propriedades funcionais do amido. Os resultados mostraram que os grânulos de amido diferiram quanto ao teor de amilose, distribuição dos grânulos de amido, estrutura cristalina e propriedades de gelatinização. O mecanismo para explicar tais alterações, entretanto, também não é elucidado.

Osunsami et al. (1989) avaliaram o efeito do armazenamento de raízes de mandioca sobre o rendimento de fécula e constataram que ocorreu queda do rendimento de extração, de 24,4% das raízes frescas para 16,2% das raízes armazenadas por seis dias a temperatura ambiente. Asaoka et al. (1991; 1992) extraíram fécula de raízes de mandioca de quatro variedades cultivadas na Colômbia, colhidas em quatro épocas diferentes para verificar se havia diferenças nas propriedades físico-químicas do produto. Estudaram as características de gelatinização da fécula por calorimetria diferencial de varredura e pela obtenção de viscoamilogramas detectando algumas alterações, porém, muito discretas para serem associadas com as importantes modificações ocorridas na textura das raízes quando submetidas ao cozimento. Asaoka et al. (1993) avaliaram o

efeito da poda de dois cultivares de mandioca plantadas na Colômbia sobre a qualidade da fécula. Notaram apenas uma redução no tamanho dos grânulos, porém não houve efeito significativo em relação a cristalinidade, conteúdo de amilose e amilopectina, no padrão de eluição da fécula desramificada com isoamilase, na susceptibilidade dos grânulos à digestão enzimática, na solubilidade e inchamento, na temperatura e entalpia de gelatinização e no comportamento viscoamilográfico.

Além da diversidade natural, estruturas de amidos podem ser alteradas e suas propriedades melhoradas através da engenharia genética e deste modo, amidos com propriedades específicas poderiam ser produzidos. Assim, como exemplo, cadeias de amilopectina A e B_1 poderiam ser encurtadas para diminuir a retrogradação (Jane et al, 1992, citado por Jane, 1997), enquanto cadeias B_4 e B_5 poderiam ser adicionadas para aumentar a resistência à quebra e aumentar a viscosidade da pasta (Jane, 1997). Avanços na biologia molecular estão continuamente desenvolvendo novos mutantes onde enzimas chaves na biossíntese de amidos são modificadas (Tester, 1997) e o completo entendimento da estrutura do grânulo de amido, do arranjo de seus componentes no grânulo e de como isso afeta a sua funcionalidade, é fundamental para a futura obtenção de amidos com propriedades específicas.

Capítulo 9

METODOLOGIAS DE ANÁLISE DE AMIDO

9.1. INTRODUÇÃO

Para BeMiller (1997), o caminho preliminar a toda pesquisa de melhoramento das propriedades do amido passa:

a) Pela análise da estrutura do amido de cada planta;

b) Pela compreensão das diferenças de comportamento funcional entre amidos de diferentes fontes.

Para que seja possível analisar a estrutura e avaliar as propriedades funcionais, em primeiro lugar é necessária a extração do amido e sua purificação dos componentes do tecido vegetal.

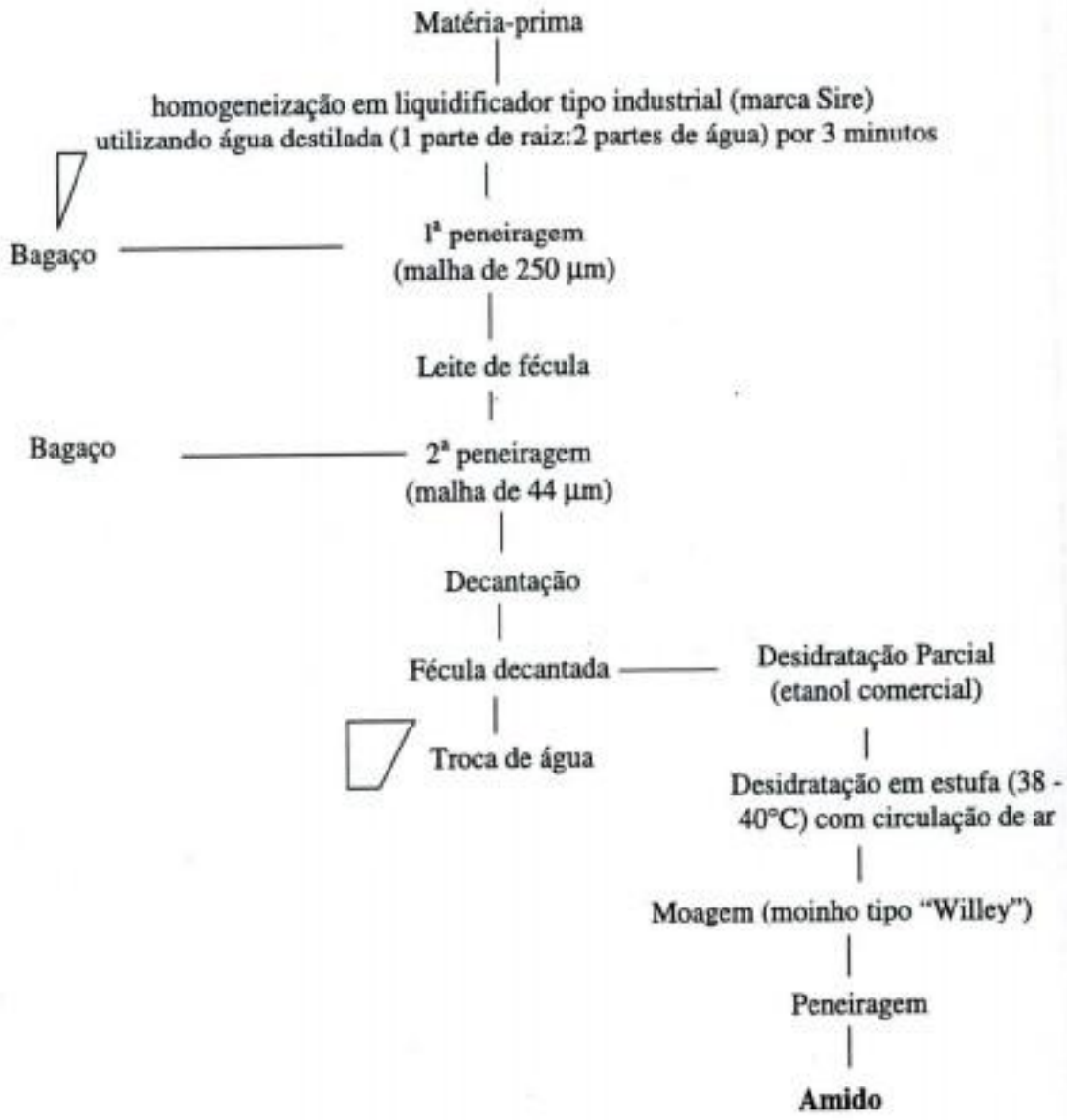
A extração do amido tanto em nível de laboratório quanto de indústria, envolve as etapas de desintegração, separação em peneiras, concentração e desidratação (decantação e centrifugação). Algumas das análises de caracterização mais importantes para a fração amilácea são a granulometria, determinada como a porcentagem de material retido em peneiras de diferentes malhas e o tamanho dos grânulos. A extração do amido em laboratório constitui uma das etapas mais difíceis da pesquisa pois as condições em que essa extração se faz, assim como as técnicas de secagem podem alterar profundamente a cristalinidade do grânulo e por conseguinte, as propriedades funcionais do amido. Embora realizada com as mesmas etapas que na indústria, o laboratório não conta com equipamentos equivalentes. Há diversas metodologias de extração de amidos citadas na literatura. A maioria delas, por terem sido estabelecidas para cereais, incluem etapas que são desnecessárias para as tuberosas em geral, como a adição de NaOH e SO_2. As condições de secagem do material são também de grande importância, podendo interferir em algumas características do amido, como a sua estrutura e propriedades físico-químicas.

A estrutura do grânulo é importante para explicar as características funcionais identificadas no amido. A literatura mostra uma evolução nas metodologias

de análise, iniciando pelo microscópio óptico. A microscopia eletrônica de varredura tem se mostrado uma ferramenta importante na definição desta estrutura e a técnica de análise de imagem começa a ser aplicada com a mesma finalidade. Outras formas indiretas existem, como o estabelecimento da cinética de ataque de enzimas, poder de expansão e porcentagem de solúveis, capacidade de ligação com água fria.

Os grânulos intervêm diretamente nas propriedades das pastas. Para estabelecer suas características além da forma, tamanho, cor, teor de amilose do amido, são importantes as determinações de densidade absoluta, padrão de cristalinidade, susceptibilidade enzimática, capacidade de ligação com água fria, poder de expansão, retrogradação, porcentagem de solúveis, viscosidade das pastas, elasticidade e transparência / opacidade das pastas, etc.

A cristalinidade dos grânulos é fator de diferenciação de fontes botânicas. Além do uso de enzimas para determinar o padrão de cristalinidade dos grânulos, uma outra metodologia bastante utilizada foi o padrão de solubilidade em DMSO - dimetil sulfóxido (Wankhede & Ramteke, 1982). Mais recentemente, popularizaram-se os padrões de cristalinidade em raio X. Apesar da importância desta análise, poucos resultados práticos têm sido obtidos uma vez que a interpretação dos espectros de raio X, metodologia tradicionalmente usada, é difícil, pois apenas poucos picos são mensurados. Uma nova técnica que se apresenta é a determinação do espectro na região do infravermelho médio (mid-FTIR), que em conjunto com a quimiometria, tem se mostrado uma ferramenta adequada a este tipo de estudo. A cristalinidade dos grânulos avaliada por espectroscopia na região do infravermelho pode ser comparada com a obtida por difração de raio X.



Fonte: Sarmento 1997

FIGURA 9.1.

Fluxograma do processo de obtenção do amido.

Apesar destes avanços, a análise dos amidos originários de plantas andinas e tropicais carecem de uma metodologia mais específica. As metodologias existentes e regulamentadas em métodos oficiais, como a AACC (American Association of Cereal Chemists) e AOAC (American Official Analytical Chemistry) foram selecionados para cereais. Embora muitas sejam também adequadas, para amidos de raízes e tubérculos algumas metodologias necessitam adaptações para características especiais destes amidos, mais sensíveis à temperatura e pressão.

A falta de uma metodologia oficial para esses amidos fez com que cada instituição e cada pesquisador adotassem as que consideram mais adequadas, por mais acuradas ou mais disponíveis, tendo por resultados uma grande dispersão de valores, dificilmente comparáveis. A literatura apresenta um grande número de artigos em que amidos raros são caracterizados, porém poucos os exploram do ponto de vista de suas propriedades funcionais (Satin, 2000). A relação entre características da fração amido e suas propriedades funcionais poderá explicar porque amidos semelhantes podem apresentar propriedades funcionais muito diferentes. Da literatura que trata da caracterização de amidos de tuberosas amiláceas, pode-se citar Moorthy (1994) como uma das mais completas, assim como Bermudez (1997) pelas numerosas espécies estudadas.

Viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca é uma medida da fricção interna ou resistência ao deslocamento de moléculas poliméricas em solução. Usada com critério em séries homólogas de um único tipo molecular, é um ótimo método para estimar o peso molecular. Embora a análise seja demorada, o procedimento é simples, requer poucos equipamentos e os resultados são precisos e fáceis de serem interpretados (Leach, 1963). A determinação da viscosidade intrínseca de féculas de mandioca nativas e modificadas permitiu observar alterações estruturais importantes relacionadas com a drástica redução dos valores para amostras de polvilho azedo (Mestres & Rouau, 1997; Mestres et al., 1997) assim como para amostras oxidadas com os pares óxido-redutores permanganato de potássio/ácido lático e permanganato de potássio/ácido cítrico (Demiate et al., 2000; Demiate & Cereda, 2000).

Espectroscopia na região do infravermelho médio

Recentemente a espectroscopia na região do infravermelho médio tem sido usada como ferramenta importante na elucidação da estrutura cristalina de grâ-

nulos de amido, substituindo os espectros de raio X, pela facilidade de operação. Dupuy et al. (1997) relatam que a autentificação de alimentos é um aspecto importante tanto para o consumidor quanto para a indústria em todos os níveis da cadeia de alimentação, da matéria-prima até o produto final. O amido pode ser usado em uma infinidade de aplicações alimentares tais como panificação e confeitaria, molhos, temperos de salada ("maionese"), alimentos congelados, etc. Muitas modificações são feitas neste amido em conexão com seus usos em empresas agro-alimentares. O valor do amido aumenta com o grau de modificação. Alguns testes físico-químicos têm sido usados para resolver o problema de identificação destas modificações, mas são métodos lentos e custosos, requerendo laboratoristas capacitados. Demiate et al. (2000), Dupuy et al. (1997), Dolmatova et al. (1998) e Vandeerstraeten et al. (1998) relatam o uso de espectroscopia no infravermelho médio como forma de obter a separação entre as classes de amidos. Essa técnica tem se mostrado útil, sobretudo em indicar alterações na rede cristalina, permitindo uma separação rápida dos amidos nativos e modificados. Os trabalhos de Dupuy et al. (1997), Dolmatova et al. (1998) e Vandeerstraeten et al. (1998) mostram a aplicação desta metodologia, apoiada pela quimiometria, como instrumento de análise que tem sido empregado em diferentes áreas de conhecimento, incluindo a fécula de mandioca (Reis et al., 1997; Demiate et al. 2000).

O estudo espectroscópico na região do infravermelho de amostras de féculas nativas de mandioca e de batata doce foi considerado por Santha et al. (1990) com o objetivo de observar diferenças estruturais entre as féculas de diferentes variedades de mandioca, assim como comparar os espectros das féculas das duas espécies. Os autores compararam diretamente os espectros obtidos para as amostras e não conseguiram correlacioná-los com diferenças no poder de inchamento dos grânulos. Concluíram que as diferenças nos espectros foram pouco acentuadas para encontrar quaisquer indícios relacionados àquela propriedade físico-química.

Soest et al. (1995) realizaram estudos relativos a estrutura de fécula de batata empregando a espectroscopia na região do infravermelho médio, coletando espectros pela técnica de amostragem denominada reflectância total atenuada. Os autores concluíram que a diferença de cristalinidade granular, ou seja, relacionada a quantidade de material amorfo nos grânulos e portanto a quantidade de água interagindo com pontes de hidrogênio intramoleculares, pôde ser estimada através de bandas de absorção a 1047, 1022 e 994 cm^{-1}.

A retrogradação de amido de batata foi estudada por espectroscopia na re-

gião do infravermelho médio (FTIR) por Soest et al. (1994). Os autores relatam que os espectros mostraram que a região de estiramento das ligações C-C e C-O [1300 – 800cm^{-1}] foi sensível ao processo de retrogradação. A técnica FTIR associada com a técnica de amostragem por reflectância total atenuada (ATR) mostra-se muito fácil de ser executada e de custo relativamente baixo.

Distribuição de cadeias ramificadas da amilopectina

A distribuição do comprimento de cadeias ramificadas da amilopectina é um dos parâmetros mais importantes no entendimento da relação entre a estrutura química e as propriedades funcionais do amido. Muitas técnicas têm sido aplicadas para este estudo e a mais comum é cromatografia de permeação em gel (GPC).

A Cromatografia de exclusão por tamanho de alta performance (high performance size-exclusion chromatography), equipada com um detector de índice de refração (HPSEC-RI), e a cromatografia de troca iônica de alta performance (high performance anion-exchange chromatography) equipada com um detector de pulso amperométrico (HPAEC-PAD) podem também ser usadas (Hizukuri, 1985, 1986; Wong & Jane, 1995).

O procedimento total da metodologia de GPC consome muito tempo, além dos reagentes necessários para a determinação dos carboidratos totais (método phenol-sulfúrico de Dubois et al, 1956) e açúcares redutores (procedimento modificado de Park-Johnson segundo Hizukuri et al, 1981) serem nocivos e de difícil manuseio. HPSEC pode ser usada para determinar a distribuição de amilopectina desramificada em um tempo bem menor que aquele gasto em GPC. Quando um detector de espalhamento da luz laser é usado como um segundo detector (HPSEC-LS-RI) a técnica fornece informações da distribuição de peso molecular sem a necessidade de calibração da coluna. No entanto, a desvantagem dessa técnica está na limitada resolução da coluna de exclusão por tamanho (Wong & Jane (1997). A utilização da HPAEC-PAD pode resolver este problema. O alto poder de separação da coluna de troca iônica permite às amilodextrinas separarem em comprimentos de cadeias homólogas individuais, e o detector é seletivo e altamente sensível. No entanto, a resposta do detector diminui quando o comprimento da cadeia de amilodextrina aumenta e o padrão cromatográfico do HPAEC-PAD da amilopectina desramificada não fornece um resultado quantitativo útil. Deste modo, a utilização de um reator enzimático para converter toda a amilodextrina em glicose e conseguir uma resposta consistente no detector foi tentada com sucesso por Wong e Jane (1997). A Amiloglucosidase (AMG) foi

escolhida por produzir exclusivamente glicose, exceto por alguns resíduos, tais como maltose e maltotriose, os quais são resistentes à hidrólise enzimática. Nesses estudos as autoras utilizaram HPAEC-PAD juntamente com o reator de AMG para analisar amilopectina desramificada. Devido a amostra de amilopectina desramificada conter amilodextrinas com DP de 6 a maiores que 70, os principais desafios neste estudo foram converter quantitativamente toda amilodextrina em glicose e manter a separação cromatográfica de cada fração da amilodextrina. Efeitos do comprimento e temperatura do reator e adicional uso de α-amilase nas análises quantitativas foram investigadas e as autoras concluíram que o uso do reator de AMG sozinho a 25°C foi suficiente para hidrolisar a amilodextrina separada no HPAEC. Distribuições do comprimento de cadeias ramificadas da amilopectina de mandioca obtidas por HPAEC-ENZ-PAD, HPSEC-RI e GPC foram comparadas. HPAEC-ENZ-PAD forneceu uma separação e detecção para a amilodextrina e a distribuição do comprimento das cadeias foi acuradamente determinada pelo cromatograma HPAEC com resultados reproduzíveis.

9.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

9.2.1 UMIDADE (AOAC, 1994)

Metodologia: Tarar cadinhos de porcelana em temperatura de 100 a 105°C durante 2 horas. Esfriar os cadinhos em dessecador. Pesar os cadinhos vazios e anotar o peso. Em cada cadinho pesar aproximadamente 3g de amostra e anotar o peso. Voltar em estufa a 100 - 105°C durante aproximadamente 8 horas. Retirar e esfriar em dessecador e pesar, anotar o peso. Voltar na estufa e deixar mais uma hora e pesar. Repetir a operação até que o peso seja constante.

Cálculo:

$$\frac{\textit{Peso cadinho com amostra seca - peso do cadinho vazio x 100}}{\textit{alíquota}} = \textit{E.S.T.}$$

E.S.T. (extrato seco total) - 100 = % umidade

Limite da Legislação (BRASIL, 1978) para umidade: máxima de 14,00 %p/p

9.2.2. CINZAS (MINERAIS) (AOAC, 1994)

Metodologia: Tarar cadinhos de porcelana em mufla a 550°C, deixar a temperatura cair até 200°C. Retirar e esfriar os cadinhos em dessecador. Pesar os cadinhos vazios. Pesar aproximadamente 3g da amostra e anotar o peso. Levar ao forno mantendo a porta do mesmo semi-aberta até a temperatura atingir 400°C. Fechar a porta do forno e elevar a temperatura a 550°C e deixar nesta temperatura por 2 horas. Desligar e deixar a temperatura cair até 200°C. Retirar os cadinhos usando uma pinça e esfriar em dessecador. Pesar e anotar o peso do cadinho com as cinzas.

Cálculo:

$$\frac{\textit{Peso cadinho com cinzas - peso do cadinho vazio x 100}}{\textit{alíquota}} = \textit{\% Cinzas}$$

Limite da Legislação (BRASIL, 1978) para cinzas: máximo de 0,50 %p/p

9.2.3. FIBRA (AACC, 1975)

Metodologia: Pesar aproximadamente 3 g de amostra e transferir para bequer graduado de 500 ml, juntando 200 ml de solução de H_2SO_4 a 1,25% p/v. Deixar em ebulição por 30 minutos, completando com água o volume do bequer, sempre a 200 ml, na medida em que a solução vai evaporando. Depois de 30 minutos, retirar do fogo e filtrar em papel de filtro qualitativo (Whatman nº 42 ou similar) de 18,5 cm de diâmetro, filtrar (lavagem do material) mais 500 ml de água quente. Transferir o material, que ficou retido no papel para o mesmo bequer de 500 ml, com ajuda de 200 ml de solução de NaOH 1,25% p/v e deixar em ebulição por 30 minutos, completando o volume do bequer, sempre a 200 ml, com água na medida em que o volume da solução da NaOH for evaporando. Depois de 30 minutos, filtrar o material em papel de filtro qualitativo comum de 18,5 cm de diâmetro, previamente seco a 100°C e com tara conhecida. Filtrar (lavagem do material) mais 500 ml de água quente. Colocar o papel com a amostra em estufa a 100°C até a secagem. Pesar o papel com o resíduo e anotar o peso. O papel e o resíduo depois de pesados deverão ser levados à mufla em cápsula

tarada a 550°C para determinar cinzas da fibra bruta.

Cálculo:

$$\frac{\textit{peso do papel com o resíduo seco - peso do papel x 100}}{\textit{alíquota}} = \textit{\% fibra bruta}$$

% fibra bruta - cinzas = % fibra real

Preparo das soluções:

a) H_2SO_4 1,25% p/v: Pesar 12,5 g de ácido sulfúrico concentrado e transferir cuidadosamente para balão volumétrico de 1000 ml e completar com água.

b) NaOH 1,25% p/v: Pesar 12,5 g de NaOH, dissolver em 100 ml de água e transferir para um balão volumétrico de 1000 ml completando o volume com água.

9.2.4. MATÉRIA GRAXA (AOAC, 1994)

Metodologia: Pesar aproximadamente 3 g da amostra em cartucho feito com papel de filtro comum ou cartucho especial para determinação de matéria graxa. Acoplar o cartucho em conjunto de Soxleh com balões de tara conhecida e devidamente anotada. Adicionar sobre os cartuchos 200 ml de éter de petróleo. Ligar o banho-maria do conjunto e deixar em refluxo por 12 horas. Retirar os balões e evaporar em éter em estufa de ar circulante a 100°C por 2 horas. Retirar e esfriar em dessecador. Pesar e anotar o peso.

Cálculo:

$$\frac{\textit{(peso do balão com óleo - peso do balão) . 100}}{\textit{alíquota}} = \textit{\% matéria graxa}$$

9.2.5. PROTEÍNA BRUTA (NITROGÊNIO BRUTO) (AOAC, 1994)

Metodologia: Colocar em balão de Kjeldahl de 0,1 a 0,2 g da amostra (***P***). Adicionar ± 0,5 g de mistura digestora e 4 ml de ácido sulfúrico concentrado. Digerir em bloco digestor dentro de capela até que o líquido esteja límpido (azul claro). Transferir com auxílio de água destilada o produto da digestão para tubo do destilador. Pipetar 10 ml da solução de ácido bórico a 1% e transferir para o erlenmeyer de 125 ml. Adaptar o erlenmeyer ao refrigerador do aparelho de destilação de maneira que sua extremidade fique mergulhada na solução de ácido bórico. Transferir, para o reservatório do aparelho de destilação micro-Kjeldahl, através de copo abastecedor, aproximadamente 30 ml da solução de hidróxido de sódio a 50%. Lavar este copo com pequenas porções de água destilada. Destilar aproximadamente um volume de 75 ml. Titular o destilado com solução de ácido sulfúrico 0,01 N em microbureta. Fazer uma prova em branco, usando mistura digestora, ácido sulfúrico.

Cálculo:

$$\frac{(V - A) \times 0{,}00014 \times 100}{P} = \%\ Nitrogênio$$

$$\%\ N \times 6{,}25 = Proteína\ Bruta$$

A = valor da titulação da prova em branco
V = valor da titulação da amostra
P = peso inicial da amostra

Limite da Legislação (BRASIL, 1978) para proteína bruta: máximo de 1,5% p/p

Preparo de soluções:

a) mistura digestora: 1g de sulfato de cobre, 10g de sulfato de sódio, 1g de óxido de selênio. Triturar tudo e guardar em frasco seco.

b) ácido bórico 1%: Pesar 10 g de ácido bórico P.A. e dissolver com água e completar o volume a 100ml.

c) NaOH 50%: Pesar 500 g de NaOH e dissolver com 800 ml de água e completar a 1 litro.

9.2.6. AMIDO (AOAC, 1994, ISO 1987, NELSON, 1994. SOMOGYI, 1945)

Hidrólise Enzimática: Pesar aproximadamente 200 mg de amostra finamente peneirada (0,25 mm) e acrescentar 42 ml de água. Acrescentar 2 ml de solução comercial de alfa-amilase, inclusive na prova em branco, e levar em banho-maria na temperatura de 80 a 90°C, durante 15 minutos, agitando os frascos erlenmeyers ocasionalmente. Esfriar e fazer o teste com lugol para verificar se todo o amido foi dextrinizado. Acrescentar na amostra dextrinizada 2,5 ml de tampão acetato 4 M, pH 4,8 e 5 ml de solução filtrada de amiloglucosidase EC 3.2.1.3 de *Rhizopus* sp, obtida da Sigma Co (A 7255) na concentração de 10 mg/ml, inclusive na prova em branco. Levar os erlenmeyers com a amostra e a prova em branco para um banho-maria com agitação contínua a 55°C por 120 minutos. Retirar a amostra hidrolisada e esfriar em temperatura ambiente, neutralizar com NaOH (2N) e filtrar para balão volumétrico de 250 ml. Do material filtrado, dosar o açúcar redutor (AR), usando o método de Somogyi e Nelson (Cf. item 6)

Cálculo:

$$\frac{\%\ Somogy\ Nelson\ .\ 0{,}9\ .\ 250}{P} = \%\ amido\ base\ úmida$$

$$\frac{\%\ amido\ base\ úmida\ .\ 100}{100\ -\ \%\ Umidade} = \%\ amido\ base\ seca$$

% Somogy Nelson = Porcentagem de açúcares redutores calculada no item 7.
P = peso inicial da amostra
% Umidade = Umidade da amostra inicial determinada graças ao item 2.

Limite da Legislação (BRASIL, 1978) para amido: mínimo de 80,00% p/p.

Preparo de soluções

a) Amiloglucosidase = *Rizopus* sp: Pesar 1 g e dissolver com água, completando o volume para 100 ml em balão volumétrico. Filtrar para um frasco seco, usando papel de filtro qualitativo.

b) Amiloglucosidase = *Aspergillus niger*: Pesar 15 mg e dissolver com água,

completando o volume para 10 ml em balão volumétrico. Não é necessário filtrar.

c) Tampão acetato 4 M pH 4,8: Pesar 328 g de acetato de sódio anidro P.A., dissolver em 800 ml de água, ajustar o pH a 4,8 com ácido acético glacial P.A. e completar o volume com água a 1 litro.

d) Solução de NaOH: Pesar 50 g de NaOH P.A., dissolver com água e completar o volume a 1 litro.

9.2.7. MÉTODO DE SOMOGYI-NELSON (NELSON, 1994. SOMOGYI, 1945)

O método de Somogyi-Nelson permite a determinação de quantidade muito pequena de açúcares. O material inicial deverá ser diluído (***D***) em conseqüência para conseguir uma leitura de absorbância no espectrofotômetro entre 0,2 e 0,8. Pipetar 1 ml do material neutralizado e filtrado, transferir para tubo de ensaio e acrescentar 1 ml do Reativo de Somogy. Levar ao banho-maria fervente por 10 minutos. Retirar do banho e resfriar em água corrente. Acrescentar 1 ml do Reativo de Nelson e 7 ml de água, agitar e fazer a leitura no espectrofotômetro a 535 nm (***%A***).

Cálculo:

$$\frac{A\% \cdot D \cdot K \cdot 100}{1.000.000} = \%\ Somogyi\ Nelson$$

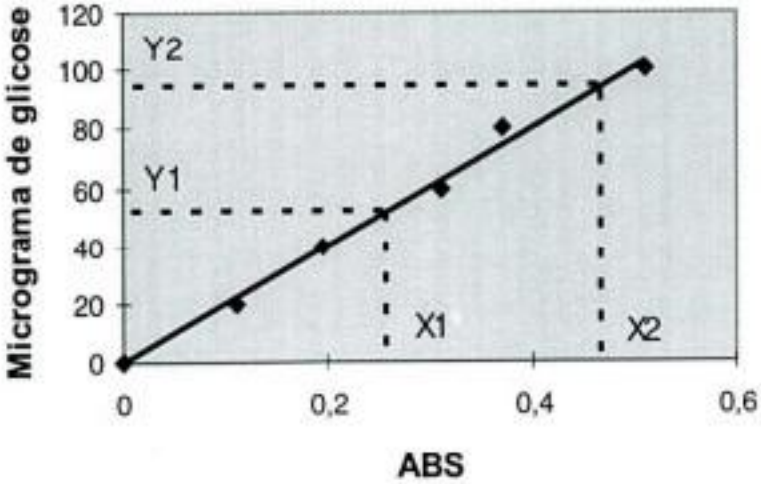
A% = absorbância da amostra
K = constante da curva padrão de glicose (ver parágrafo Curva padrão de glicose)
D = diluição do material inicial

Curva padrão de glicose

Pesar 1g de glicose P.A. anidro e completar com água a 100ml. Retirar do balão: 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 e 1,0 ml e transferir para balão volumétrico de 100 ml, para se obter soluções a 2, 4, 6, 8, 10 mg/100ml. Retirar de cada balão volumétrico 1 ml da solução de glicose e transferir para tubos de ensaio, acrescentando 1 ml do Reativo de Somogy. Levar ao banho-maria fervente durante 10 minutos tam-

pando os tubos com bolinhas de vidro. Retirar do banho e resfriar com água corrente. Acrescentar 1 ml do Reativo de Nelson e 7 ml de água destilada. Agitar os tubos e fazer a leitura a 535 nm.

Cálculo da constante da curva padrão de glicose



A constante da curva padrão de glicose ***K*** é calculada seguindo a coeficiente diretor da reta :

$$\frac{Y2 - Y1}{X2 - X1} = K$$

Preparo das soluções:

a) Reativo de Somogyi: Pesar 28 g de Na_2HPO_4 e adicionar 40 g de tartarato duplo de sódio e potássio em 700 ml de água. Adicionar 100 ml de NaOH 1N. Gotejar 80 ml de uma solução de $CuSO_4$ 5 H_2O a 10%, sob agitação constante. Juntar 180 g de Na_2SO_4 e completar o volume com água a 1000 ml. Deixar em repouso por 2 dias e filtrar em papel qualitativo (tipo Whatman nº 42 ou similar), guardar o reativo em frasco escuro a ± 37ºC.

b) Reativo de Nelson: Pesar 50 g de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$. 4 H_20 (molibdato de amônio) e dissolver em 800 ml de água. Adicionar 52 ml de H_2SO_4 concentrado. Juntar 6 g de hidrogênio arseniato de sódio (Na_2HAsO_4) dissolvidos em 50 ml de água. Completar o volume a 1000ml. Deixar em frasco escuro por 2 dias e conservar a ± 37ºC.

9.2.8. AMILOSE (ISO, 1987)

Curva Padrão: Colocar 100 mg amilopectina em erlenmeyer de 50 ml com 1 ml de etanol 95% e 9 ml de NaOH 1 mol/l. Levar ao banho-maria fervente por 10 minutos. Colocar 100 mg de amilose em erlenmeyer de 50 ml com 1 ml de etanol 95% e 9 ml de NaOH 1 mol/l. Levar ao banho maria fervente por 10 minutos.

OBS: Colocar 1 ml de etanol sobre os padrões, nos erlenmeyers e agitar. Logo em seguida colocar 9 ml de NaOH 1 mol/l, lavando a parede dos erlenmeyers.

Logo após a fervura de 10 minutos, esfriar e transferir a amilose para um balão de 100 ml e amilopectina para outro balão de 100 ml e completar o volume dos balões com água destilada, agitando vigorosamente. Colocar em tubos de ensaio de 50 ml as seguintes diluições:

	NaOH 0,09 N	Amilose	Amilopectina
1	2 ml	0 ml	18 ml
2	2 ml	2 ml	16 ml
3	2 ml	4 ml	14 ml
4	2 ml	6 ml	12 ml
5	2 ml	8 ml	10 ml

Agitar o conteúdo dos tubos e retirar uma alíquota de 5 ml, transferindo para balão volumétrico numerado de 1 a 5, que já contenham 50 ml de água e 1 ml de ácido acético 1 mol/l. Agitar e adicionar 2 ml de solução de iodo e completar volume, marcando 20 minutos a partir do 1° balão, deixando em local escuro até o tempo de leitura, que deverá ser feita em espectrofotômetro a 620 nm.

Determinação na amostra:

Pesar 150 mg de amostra e proceder da mesma maneira como para os padrões. Transferir para balão volumétrico de 100 ml e completar o volume e agitar vigorosamente. Transferir uma alíquota de 18 ml para tubos de ensaio de 50 ml que já contenham 2 ml de NaOH 0,09 N. Agitar e transferir 5 ml para balão volumétrico de 100 ml que já contenha 50 ml de água e 1 ml de ácido acético 1 mol/l. Adicionar 2 ml de solução de iodo e continuar como para os padrões.

Cálculo:

Obter a constante K na curva padrão.

$$\frac{A\% \ x \ K \ x \ 100}{P} = \% \ amilose$$

A% = absorbância da amostra
K = constante da curva padrão (obtida pela curva)
P = peso final da amostra

Preparo das soluções:

a) Solução de iodo: Dissolver 2 g de iodeto de potássio P.A. com ± 20 ml de água destilada. Acrescentar 0,2 g de iodo (I_2 - PM = 253.81) e agitar até dissolver. Transferir tudo para balão volumétrico de 100 ml e completar o volume. Guardar a solução em frasco escuro (validade de 7 dias).

b) Etanol 95%: 950 ml de álcool etílico P.A. e completar a 1 litro com água.

c) Hidróxido de sódio 1 mol/l : Dissolver 8 g de NaOH e completar o volume com água em balão volumétrico de 200 ml (validade 14 dias).

d) Hidróxido de sódio 0,09 mol/l : Dissolver 0,72 g de NaOH e completar o volume com água em balão volumétrico de 200 ml (validade 14 dias).

e) Ácido acético 1 mol/l: 12 ml de ácido acético glacial P.A. e completar o volume a 200 ml com água.

9.2.9. ACIDEZ

9.2.9.1. CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA (DETERMINAÇÃO ELETROMÉTRICA DO pH) (IAL, 1985)

Metodologia: Pesar 10 g de amostra em erlenmeyer de 250 ml com 100 ml de água destilada. Agitar o conteúdo do frasco até que as partículas fiquem uniformemente suspensas. Continuar agitando ocasionalmente por mais 30 minutos. Deixar em repouso por 10 minutos. Decantar o líquido sobrenadante para um frasco seco e imediatamente determinar o pH.

Cálculo: Leitura direta

9.2.9.2. ACIDEZ TITULÁVEL (IAL, 1985)

Metodologia: Pesar 10 g de amostra a ser analisada. Passar para bequer de 250 ml e adicionar 20 ml de água destilada. Agitar até formar uma pasta fina. Adicionar mais 80 ml de água destilada e 2 a 4 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína, sob agitação constante e titular com NaOH 0,1N ou 0,01 N até atingir pH 8,2 a 8,3.

Cálculo:

$$\frac{V \cdot F \cdot 100}{P} = \textit{acidez Normal em ml/100g de amostra}$$

V = quantidade de NaOH em ml gastos na titulação
F = Normalidade da solução de NaOH usada (0,01 ou 0,1 N)
P = Peso em g dá amostra
Exprimir em ml de NaOH N / 100 g de matéria seca

Limite da Legislação (BRASIL, 1978) para acidez: máximo de 2,00 % p/p (ou 5ml NaOH N/100g de matéria seca)

1.3. Fator ácido (CONCEX, 1971)

Metodologia Pesar com precisão 25g de amostra. Adicionar 50ml de água destilada e agitar usando agitador magnético. Adicionar gota a gota de solução ácido clorídrico 0,1 N até pH 3,0.

Cálculo

Fator ácido (ml) = V x F

V = volume de HCl gasto (ml)
F = Normalidade do HCl usado (0,1 N)

Tolerância segundo CONCEX (Conselho Nacional do Comércio Exterior, 1971):

- fécula tipo 1 = 4,5 ml
- fécula tipo 2 = 4,5 ml
- fécula tipo 3 = 6,0 ml

9.2.10. GRANULOMETRIA

9.2.10.1. PORCENTAGEM DE FÉCULA RETIDA, EXPRESSA EM PESO (GRANULOMETRIA) (CEREDA E CATÂNEAO, 1996)

Metodologia: Usar jogo de peneiras com as seguintes malhas:

Peneira nº 10	= 2,00 mm
Peneira nº 12	= 1,680 mm
Peneira nº 30	= 0,595 mm
Peneira nº 40	= 0,420 mm
Peneira nº 60	= 0,250 mm
Peneira nº 70	= 0,210 mm
Peneira nº 80	= 0,133 mm
Peneira nº 100	= 0,149 mm
Peneira nº 120	= 0,125 mm
Peneira nº 200	= 0,074 mm
Peneira nº 325	= 0,044 mm
Fundo	< 0,044 mm

Pesar amostra de no mínimo 500 g de amostra e colocar no jogo de peneiras de nº 200 e levar ao agitador de peneiras. Agitar durante 5 minutos na velocidade máxima. Pesar cada peneira com amostra retida.

Cálculo: Calcular a porcentagem retida em cada uma delas.

9.2.11. VAZAMENTO (CONCEX, 1971)

Metodologia: Pesar em torno de 100g de amostra e transferir para uma peneira de abertura igual a 0,105 mm (corresponde a 140 ASTM) com tara conhecida. Lavar a amostra em água corrente, secar em estufa a 100°C e pesar, calcular o que fica retido na peneira.

Cálculo

$$Vazamento = 100 - \frac{peso\ da\ peneira + amostra\ retida}{peso\ da\ peneira\ (tara)}$$

Expressar o resultado em %.
Deve ficar retido no máximo 2%

Limite segundo CONCEX (1971): vazamento deve ser de 99%

9.3. SUJIDADES (ZAMBONI ET AL, 1971)

9.3.1. INSETOS, LARVAS FRAGMENTADAS DE INSETOS E PELOS DE ROEDORES

Metodologia: Pesar 100g de fécula em bequer de 1.000ml e misturar 600 ml de água filtrada. Passar a mistura por peneira USBS nº 230 e lavar com jatos de água. Transferir o resíduo quantitativamente para bequer de 1.000ml, lavando a peneira com água. Se ficar muito resíduo na peneira, transferir para bequer, adicionar ácido clorídrico a 1%, levar a ebulição em chapa elétrica, esfriar e repetir a tamisação. Filtrar a vácuo sobre o papel de filtro e examinar ao microscópio estereoscópio (aumento de 20 vezes).

9.3.2. AREIA E TERRA

Metodologia: Colocar 150ml de clorofórmio em copo de sedimentação de 250ml. Pesar 20g de amostra e adicionar ao clorofórmio, misturar com bastão de vidro e deixar sedimentar durante 30 minutos, agitando a superfície do líquido de vez em quando. Cuidadosamente, descartar a camada de clorofórmio, de modo que o resíduo de sujidades pesadas permaneça no fundo do bequer. Dobrar o volume do material que ficou no copo com igual volume de tetracloreto de carbono, deixar sedimentar e decantar como na etapa anterior. Filtrar em papel de filtro e examinar ao microscópio estereoscópio (aumento de 20 vezes).

Tolerância: Segundo a legislação (BRASIL, 1978) as amostras de fécula devem ser isentas de sujidades, parasitos, larvas e matéria terrosa.

9.4. FATORES DE QUALIDADE DA FÉCULA EM PASTA

9.4.1. VISCOSIDADE (Amilógrafo Brabender)

Metodologia: Pesar a amostra conforme a concentração desejada, 6 a 8%. Completar o volume a 450 ml e descontar a água conforme a umidade da amostra a ser analisada. Transferir a amostra e a água para o copo do viscógrafo e abaixar a haste. Ligar o sistema de refrigeração e ajustar o alarme em ON, girar o relógio em 50 minutos, girar a haste do termostato até 50°C. Colocar a haste MAIN em ON. O aparelho deve girar e ascender a luz. Anotar a amostra, data e concentração no papel. Imergir o "dedo frio" no copo do Brabender. Esperar a luz apagar (50°C) e acertar o papel no ZERO e quando estiver em cima da marca, colocar a haste do transporte em UP. Marcar 50°C na folha. Quando a temperatura chegar a 90°C colocar transporte em 0, marcar na folha 90°C e marcar 30 minutos no despertador. Após 30 minutos marcar o papel e colocar o transporte em DOWN. Colocar o despertador em 50 minutos, chegando a 50°C colocar transporte em 0, e o despertador em 30 minutos e anotar no papel. Desligar MAIN e ALARM. Caso necessário, utilizar pesos extras para aumentar os limites da escala (> 1000 UB). Para obter viscogramas em pH ajustado a 6,0, usar tampão acetato 0,05 M ao invés de água destilada.

* Condições de trabalho do viscógrafo:
  - molas de sensibilidade 700 cm g/l
  - velocidade constante de 75 rpm
  - temperatura de 1,5°C/minuto

* Parâmetros a serem analisados nas curvas de viscosidade:
  - pico de viscosidade em Unidade Brabender (UB)
  - viscosidade ao atingir 90°C, em UB
  - viscosidade após 30 minutos a 90°C, em UB
  - viscosidade ao resfriar a 50°C, em UB
  - viscosidade após 30 minutos a 50°C, em UB

BIBLIOGRAFIA

ALEXANDER, R.J. Potato starch: New prospects for an old product. Cereal Foods World, v.40, n.10, p.763-764, 1995.

ALEXANDER, R.J. Fat replacers based on starch. Cereal Foods World, v.40, n.5, p.366-368, 1995a.

ALEXANDER, R.J. New starches for food applications. Cereal Foods World, v.41, n.10, p.796-799, 1996.

ALEXANDER, R.J. Sweeteners used in cereal products. Cereal Foods World, v.42, n.10, p.835-836, 1997.

ALONSO, M.D.; LOMAKO, W.M.; WHELAN, W. A new look at the biogenes of glucogen. Fed. Am. Soc. Exp. Biol. J., v.9, p.1126-1137, 1995.

AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. Approved methods of the american association of cereal chemists., St. Paul, 1975.

ASANTE, S.A.; YAMADA, M.; HISAMATSU, M., SHIOTANI, I. Studies on the properties of starch of diploid *Ipomoea trifida* (h.b.k.) don. Strains. Starch/Stärke, v.45, n.9, p.299-306, 1993.

ASAOKA, M.; BLANSHARD, J.M.V.; RICKARD, J.E. Seasonal effects on the physico-chemical properties of starch from four cultivars of cassava. Starch/Stärke, v.43, n.12, p.455-459, 1991.

ASAOKA, M.; BLANSHARD, J.M.V.; RICKARD, J.E. Effects of cultivar and growth season on the gelatinisation properties of cassava (*Manihot esculenta*) starch. J. Sci. Food Agric., v.59, p.53-58, 1992.

ASAOKA, M.; BLANSHARD, J.M.V.; RICKARD, J.E. The effect of pre-harvest pruning on the quality of cassava starch. Ann. Appl. Biol., v.122, p.337-344, 1993.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 12. ed. Washington, 1975. p. 1994

ATWELL, W.A.; HOOD, L.F.; LINEBACK, D.R.; VANIANS-MARSTON, E.; ZOBEL, H.F. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena. Cereal foods world , v. 33, p. 306-311, 1988.

BABA, T.; ARAI, Y.; AMANO, E.; ITOH, T. Role of the recessive amylose-extender allele in starch biosynthesis os maize. Starch/Stärke, v.33, n.3, p.79-83, 1981.

BABA, T.; KIMURA, K.; MIZUNO, K.; ETOH, H.; ISHIDA, O.; ARAI. Y. Sequence conservation of the catalytic regions of amylolytic enzymes in maize branching enzyme I. Biochem. Biophy. Res.Commun., v.187, p.87-94, 1991.

BADENHUIZEN, N.P. Occurrence and development of starch in plants. In: WHISTLER, R.L., PASCHALL, E.F. (Eds.) Starch: Chemistry and Technology, v.1, New York : Academic Press, 1965. V.1 p.65-103.

BALL, S.; GUAN, H-P.; JAMES, M.; MYERS, A.; KEELING, P.; MOUILLE, G.; BULÉON,A.; COLONNAS,P.; PREISS, J. From Glycogen to amilopectin. A model for biogenesis of the plant starch granule. Cell, v.86, p.349-352, 1996.

BANKS,W.; GREENWOOD, C.T. Starch and its components. Edinburgh : Academic Press, 1975.

BATISTUTI, J.P.; VALIM, M.F.C.F.A.; CÂMARA, F.L.A. Amido de batata-doce (*Ipomoea batatas*, L.). Parte II. Características morfológicas e estudos de algumas propriedades funcionais. Alim. Nutr., São Paulo, v.5, p.9-25, 1993/94.

BECHTEL, D.B.; ZAYAS, I.; KANEIKAU, L.; POMERAIZ, Y. Size-distribution of weath starch granules during endosperm development. Cereal Chem., v.67, n.1, p.59-63, 1990.

BeMILLER, J.N. Starch modification: challenges and prospects. Starch/Stärke, v.49, n.4, p.127-131,1997.

BERMUDEZ, J.J.H. Valorización de las amiláceas "no-cereales" cultivadas en los países andinos: Estudio de las propriedades fisicoquímicas y funcionales de sus almidones y de la resistencia a diferentes tratamientos estresantes. Columbia. Facultad de Ingeniería de Alimentos, Universidad de Bogotá, 1997. 150p. (Trabajo de Grado)

BERTOFT, E. Investigation of the fine structure of amylopectin using alpha-amylase and beta-amylase. Carbohyd. Res., v.189, p.195-207, 1989.

BHATTACHARYA, M.K.; SMITH, A.; NOEL, E.; HEDLEY, T.H.; MARTIN, C. The wrinkeled character of pea described by Mendel is caused by a transpson like insertation in a gene encoding starch branching enzyme. Cell, v.60, p.115-122, 1990.

BILIADERIS, C.G. The structure and interactions of starch with food. Can. Physiol. Pharmacol., v.69, p.60-78, 1991.

BILIADERIS, C.G.; PAGE, C.M.; SLADE, L.; JULIANO, B.O. Thermal characterization of rice starches: a polymeric approah to phase transitions of glanulare. J. Agric. Food Chem., v. 34, p. 6-14, 1986.

BLANSHARD, J.M.V. Starch granule and function: a physicochemical aprroach. In: GALLIARD, T. Starch: Properties and Potential. Chichester : Wiley, 1987. p.16-54.

BOURSIER, B. Applications alimentaires des amidons modifiés. Actualites Techniques et industrielles, p. 2-11, Septembre 1994.

BRANDT, L. Native starch enhances dressings. Prep. Foods, Feb. 2000. Disponível em: http://www.findarticles.com/cf_0/m3289/2_169/60071514/>.

SÃO PAULO (Estado). Decreto no. 12.486, 20 outubro 1978. Normas técnicas especiais relativas a alimentos e bebidas. Diário Oficial do Estado de São Paulo, 21 out. 1978. p.20.

BRASIL. Resolução nº 12/78 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Aprova as normas técnicas especiais do Estado de São Paulo, revistas pela CNNPA, relativas a alimentos (e bebidas). Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, jul. 1978. Seção 1, pt I.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. Int. J. Biol. Macromol., v.23, p.85-112, 1998.

CABRAL ,G.B.; CARVALHO, L.J.C.B; SCHAAL, B.A. The formation of storage root in cassava. In: CARVALHO, L.J.C.B.; THRO, A.M., VILARINHOS, A.D. **IV Interantional Scientific Meeting - CBN**. Brasília: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia/CBN, 2000, p.345-356.

CAMARGO, C.; COLONNA, P.; BULEON, A.; RICHARD-MOLARD, D. Functional properties of sour cassava (*Manihot utilissima*) starch: polvilho azedo. *J. Sci. Food Agric.*, London, v.45, n.3, p.273-289, 1988.

CÁRDENAS, O.S.; BUCKLE, T.S. Sour cassava starch production: a preliminary study. *J. Food Scie.*, v.45, n.6, p.1509-1512, p.1528.

CARVALHO, L.J.C.B.; CABRAL, G.B.; CAMPOS, I. Raiz de reserva de mandioca. Um sistema biológico de múltipla utilidade. Brasília: EMBRAPA, 2000. 16p.

CEREDA, M. P. Determinação de viscosidade de fécula fermentada de mandioca (polvilho azedo). *Bol. Soc. Bras. Ciênc. e Tecnol. de Aliment.*, v.17. n.1, p.15-24, 1983.

CEREDA, M.P.; CATÂNEO, A. Avaliação de parâmetros de qualidade da fécula fermentada de mandioca. *Rev.Bras.Mandioca.*, v.5, n.2, p.55-62, 1986.

CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B.; WOSIACKI, G.; ABBUD, N. S.; TAKEDA, I. A mandioca (*Manihot utilissima*, Crantz) cultivar 'Pioneira'. 1 - Características das raízes. *Arq. Biol. Tecnol.*, (Curitiba) v.33, n.1, p.105-126, 1990.

CEREDA, M.P. Um novo conceito de pesquisa integrada da UNESP. *França Flash Agric.*, São Paulo, n.3, 1995.

CEREDA ,M.P. ;VILPOUX,O.; PINHO, R.S. The search for new natural starches for the food industry (Special Lecture). INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TROPICAL ROOT AND TUBER CROPS, 3.,2000, Thiruvananthapuram (Trivandrum). Anais:...p. 75, Thiruvananthapuram, 2000.

CIACCO, C.F.; CRUZ, R. *Fabricação do amido e sua utilização*. São Paulo: Secretaria de Indústria e Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982. 152p.

CIACCO, C.F.; D'APPOLONIA, B.L. Functional properties of composite flours containing tuber flour or starch. *Baker's Dig.*, v.51, n.5, p.46-50, 1977.

CONCEIÇÃO, A.J. Amidos e derivados. In: CONCEIÇÃO, A.J. A mandioca. 2. ed. São Paulo: Nobel, 1981. p.309-313.

CONCEX (Conselho Nacional Do Comércio Exterior) Resolução nº 66., Anexo 11 de 14.05.1971.

COMPANIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO. *Indicações De Agropecuária*. Brasília, v.10, f.2, p.28, 48 e 49, 2001.

COTTRELL, J.E.; DUFFUS, C.M.; PATERSON, L.; MACCAY, G.R. Properties of potato starch: effects of genotype and growing conditions. ***Phytochemistry*** *(Oxford)*, v. 40, 1057-1064, 1995.

CORNELL, H.J.; HOVELING, A.W.; CHRYSS, A.; ROGERS, M. Particle size distribution in wheat starch and its importance in processing. *Starch/Stärke*, v.46, n.6, p.203-207, 1994.

CRAIG, S.A.S.; MANINGAT, C.C.; SEIB, P.A.; HOSENEY, R.C. Starch paste clarity. *Cereal Chem.*, v.66, n.3, p.73-182, 1989.

CURÁ, J.A.; JANSSON, P.G.; KRISMAN, C.R. Amylose is not strictly linear. Starch/Stärke, v.47, n.6, p. 207-209, 1995.

DA SILVA J.R MONTEIRO D.A. Cultura da araruta industrial. Bol. Inst. Agron. de Campinas, Campinas n°190, p. 1-11,1969.

DAIUTO, E.R. Desenvolvimento de grânulos de amido durante o crescimento secundário de raízes de mandioca dos cultivares Mico e Branca de Santa Catarina. Botucatu, 2000. 140p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Horticultura), Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

DALE, E.C.; OW, D.W. Proc. Academy Sci., v.88, p.10558-10562, 1991.

DEANG, L.M., ROSÁRIO, R.R., Physicochemical characteristics pf starches from some root crops. Philipp. Agric., v.76, n.4, p.443-455, 1993.

DEBON, S.J.J.;TESTER, R.F.; MILLAM, S.; DAVIES, H.V. Effect of temperature on the synthesis, composition and physical properties of potato microtuber starch. J. Sci. Food Agric., v.76, n. 4, p.599-607, 1998.

DEFLOOR, I.; DEHING, I.; DELCOUR, J.A. Physico-chemical properties of cassava starch. Starch/Stärke, v.50, n.2-3, p.58-64, 1998.

DELRUE, B.; FOUNTAIN, T.; REVTIER, F.; DEEQ, A.; WIERSZESKI, J.M.; VAN DEN KOORNHUYSE, N.; MADDELEIN, N.I.I.L.; FOUMET, B.; BALL, S. Waxy *Chlamydomonas reinhardtii*: monocellular algal mutants defective in amylose biosynthesis and granule-bound starch synthase activity accumulate a structurally modified amyilopectin. J. Bacteriol, v.174, p.3612-3620, 1992.

DEMIATE, I. M.; DUPUY, N.; HUVENNE, J. P.; WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P. Relationship between baking behaviour of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. Carbohydr. Polym. (Botucatu), v.42, n.2, p.149 - 158, 2000.

DEMIATE, I.M.; CEREDA, M.P. Some physico-chemical characteristics of modified cassava starches presenting baking property. Energ. Agric. (Botucatu), v.15, n.3, p.36-46, 2000.

DENYER, K.; SIDEBOTTON, C.; HYLTON, C.M.; SMITH, A.M. Soluble isomorfs of starch synthase and starch branching enzyme also occur within starch granules of developing pea embryos. Plant J., v.4, p.191-198,1993.

DOLMATOVA, L.; RUCKEBUSCH, C.; DUPUY, N.; HUVENNE, J.-P.; LEGRAND, P. Identification of modified starches using infrared spectroscopy and artificial neural network processing. Appl. Spectrosc., v.52, n.3, p.329-338, 1998.

DRY, I.; SMITH, A.; EDWARDS, A.; BHATTACHARYYA, M.; DUNN, P.; MARTIN, C. Characterization of cDNA encoding two isoforms of granule-bound starch synthase which show differential expression in developing storage organs of pea and potato. Plant J., v.2, n.2, p.193-202, 1992.

DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K., REBERS, P.A., SMITH F. Colorimetric method for determination of sugar and related substances. Anal. Chem. v.28,p.350-356, 1956.

DUPUY, N.; WOJCIECHOWSKI, C.; TA, C.D.; HUVENNE, J.P.; LEGRAND, P. Mid-red spectroscopy and chemometrics in corn starch classification. J. Mol. Struct., v.410-411, p.551-554, 1997.

EDWARDS, A.; MARSHALL, J.; SIDEBOTTOM, C.; VISSER, R.G.F.; SMITH, A., MARTIN, C. Biochemical and molecular characterization of a starch syntase from potato tuber which is both soluble and granule bound. Plant J., v.8, n.2, p.283-294, 1995.

ELIASSON, A.C.; LARSSON, K.; ANDERSON, S.; HYDE, S.T.; NESPER, R.; SCHENERING, H.G. On the structure of native starch - an anologue to the quartz structure. Starch/Stärke, v.39 n.5, p.47-152,1987.

ELLIS, R.P.; COCHRANE, M.P.; DALE, M.F.B.; DUFFUS, C.M.; LYNN, A.; MORRISON, I.M.; PRENTICE R.D.M.; SWANSTON J.S.; TILLER, S.A. Starch production and industrial use. J. Sci. Food Agric., v. 77, p.289-311, 1998.

FONTAINE, T.; D'HUST, C.; MADDELEIN, M.L; ROUTIER,F.; PÉPIN, T.M.; WIERUSZESKI, J.M.; DELRUE, B. Toward na understanding of biogenesis of the starch granule. Biochem. Molecular Biol., v.268, n.22, p.16223-16230, 1993.

FRANCO, C. M. L.; CIACCO, C. F. Efeito do tratamento térmico com baixa umidade sobre as propriedades físico-químicas de amostras comerciais de amidos de milho e mandioca. Ciênc. Tecnol. Aliment., v.15, n.2, p.112-117 , 1995.

FRANCO, C.M.L.; CIACCO, C.F. Estrutura do amido de milho normal e ceroso. Ciênc. Tecnol. Aliment., v. 17, p.295-300, 1997.

FRANCO, C.M.L.; CIACCO, C.F.; TAVARES, D.Q. Effect of teh heat-moisture treatment on the enzymatic susceptibility of corn starch granules. Starch/Stärke, v.47, p.223-228, 1995.

FRANCO, C.M.L.; CIACCO, C.F.; TAVARES, D.Q. The structure of waxy corn starch: Effect of granule size. Starch/Stärke, v.50, p.193- 198, 1998.

FRANCO, C.M.L. ; TAVARES, D.Q. Estudos microscópicos dos amidos de mandioca natural e fermentado. Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos XVI, Rio de Janeiro, v.16, 1998.

FRANCO, C.M.L.; TAVARES, D.Q. Estudos microscópicos dos amidos de mandioca natural e fermentado. Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos XVI, v.15.,1998, Rio de Janeiro. Anais...Rio de Janeiro, 1998. (CD-ROM).

FRENCH, D. Chemical and physical properties of starch. J. Anim. Sci., v.37, n.4, p.1048-1061, 1973.

FRENCH, D. Organization of starch granules. In: WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J.N.; PASCHAL, E.F. Starch: chemistry and technology. 2 ed. London : Academic Press. 1984. p. 183-247.

FUNDAÇÃO CERPRO (Centro de Pesquisas Econômicas E Sociais). Amido e pellets de mandioca, oportunidade de investimentos. Teresina, 1976. 62p.

GALLANT, D.J.; BOUCHET, B.; BADWIN, P.M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. Carbohydr. Polym., v.32, p.177-191, 1997.

GALLANT, D.J.; BOUCHET, B.; BULÉON, A.; PÉREZ, S. Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzimatic degradation. Eur. J. Clin. Nutr., v.46, p.3-16, 1992.

GALLIARD, T. (Ed.). Starch: properties and potential. Chichester : John Wiley; Sons, 1987. 151p. (Critical Reports on Applied Chemistry, 13).

GALLIARD, D.T.; BOWLER, P. Morphology and composition of starch. In: GALLIARD, D.T. Starch: properties and potencial. Chichester : Willey, 1987. p.55-78 (Critical Reports on Applied Chemistry, 13).

GARCIA, V.; COLONNA, P.; BOUCHET, B.; GALLANT, D.J. Structural changes of cassava starch granules after heating at intermediate water contents. Starch/Stärke, v. 49, n. 5, p. 171-179, 1997.

CORN comercializará açúcar líquido. Gazeta Mercantil, Sao Paulo, 16 dez. 1997.

NOVIDADES na indústria de alimentos. Gazeta Mercantil, São Paulo, v.77, n.21250, 12 jan.1998 a.

PRODUCTS Diet em alta. Gazeta Mercantil, São Paulo, v.77, n.21254, 19 a 25 jan.,1998 b.

GIACOMETTO, A.P. Amido de cará-de-rama (Dioscorea bulbifera, L.): Propriedades dos grânulos e das pastas. 1984. 62p. Dissertação (Mestrado Ciência de Alimentos) Universidade Estadual de Londrina.

GIACOMETTO, A. P.; WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P. A farinha de cara-de-rama (*Discorea Bulbifera*, L.) I. Produção e composição Química.. Arq. Biol. Tecnol. (Curitiba), v.29, n.4, p.651-660, 1986.

GIESE, J. Developing Low-Fat meat products. Food Technol., April, p.100-108, 1992.

GREENWOOD, C.T. Starch. In: POMERANZ, Y. (Ed.) Advances in cereal science and technology St. Paul : American Association of Cereal Chemists, 1976. v.1, cap.3, 1976. p.119-157.

GREENWOOD, C.T. Structure, properties and amylolytic degradation of starch. Food Technol., v.18, n.5, p.138-144, 1964.

GUAN, H.P.; PREISS, J. Differentiation of the properties of the branching isozymes from maize (*Zea mays*). Plant Physiol., v.102, p.1260-1273, 1993.

GUNASEKARAN, S.; COOPER, I.M.; BERLAGE, A.G. Evaluation quality factors of corn and soybeans using a computer vision system. Trans. Am. Soc. Agric. Eng., v.31, n.4, p.1264-1271, 1988.

HAASE, N.U.; PLATE, J. Properties of potato starch in relation to varieties and environental factors. Starch/Stärke, v. 48, n.5, p. 167-171, 1996.

HIZUKURI, S. The effect of environment temperature of plants on the physicochemical properties of their starches. J. Jpn Soc Starch Sci, v. 17, p.73-88, 1969.

HIZUKURI, S. Estimation of glucose 6-phosphate residues in starch and the presence of other bound phosphates. Starch/Stärke, v. 22, p. 338-341, 1970.

HIZUKURI, S. Relationship between the distribution of the chain length of amylopectin and the crystalline structure of starch granules. Carbohydr. Res., v.141, p.295-306; 1985.

HIZUKURI, S. Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins and its significance. Carbohydr. Res., v.147, p.342-347, 1986.

HIZUKURI, S.; TAKEDA, Y.; YASUDA, M. Multi-branched nature of amylose and the action of debranching enzymes. Carbohydr. Res., v.94, p.205-209, 1981.

HIZUKURI, S.; TAKEDA, Y.; ABE. J.; HANASHIRO, I.; MATSUNOBOU G.; KIOTA, H.; In: FRAZIER P.J., RICHMOND P.; DONALD, A.M. (Eds.) Starch: structure and funcionality. London : Royal Society of Chemistry, 1997. 121p.

HOCH, G.J. The starch search. Food Processing (Chicago), May, p. 60-63, 1997.

HODGE, J.E.; OSMAN, E.M. Hidratos de carbono. In: Fennema, O.R. (ed.) Introdución a la Ciencia de los Alimentos. Ed. Reverté, 1985. p.48-160.

IMBERTY, A.; BULEON, A.; TRAN, V.; PÉREZ, S. Recent advances in knowledge of starch structure. Starch/Stärke, v.43, n.10, p.375-384, 1991.

INDIRA, P.; KURIAN, T. A study on the comparative anatomical changes undergoing tuberization in roots of cassava and sweet potato. J. Root Crops, v.3, n.1, p.29-32, 1977.

INGRAM, J..S. Standards, specifications and quality requerirments of processed cassava products. London: Tropical Products Institut, 1976. 22p. (Tropical Products Institut, G 102).

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análises de alimentos. 3.ed. São Paulo, v.1, 1985. 126p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO6647: riz determination de la teneur en amylose. Suisse, 1987. 4p.

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

JACOBS, H., EERLINGEN, R.C., SPAEPEN, H., GROBET, P.J., DELCOUR, J.A. Carbohydr. Res., v.305, p.193-207, 1998.

JANE, J. Starch functionality in food processing. In: FRAZIER, P.J.; RICHMOND, P.; DONALD, A.M. Starch:structure and functionality. London : Royal Society of Chemistry, 1997. p.27-35.

JANE, J.; CHEN, I.I.; LEE, L.F.; McPHERSON, A E.; SONG, K.S.; RADOSAVLJEVIC, M.; KASEMSUWAN, T. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. Cereal Chem., v. 76, p. 629-637, 1999.

JANE, J.L.; KASEMSUWAN, T.; LEAS, S.; I.A A.; ZOBEL, H.; IL, J.; ROBYT, J.F. Anthology of starch granules morphology by scanning electron microscopy. Starch/Stärke, v.46, n.4, p.121-129, 1994.

JANE, J.; SHEN, L.; CHEN, J.; LIM, S; KASEMSUWAN, T.; NIP, K. Physical and chemical studies of taro starches and flours. Cereal Chemistry, v. 69, p. 528, 1992.

JENKINS, P.J.; CAMERON, R.E.; DONALD, A.M. A universal feature in the structure of starch granules from different botanical sources. Starch/Stärke, v.45, n.12, p.417-4201, 1993.

JULIANO, B.O.; PERDON, A.A. Gel and molecular properties of nonwaxy rice starch. Starch/Stärke, v.27, n. 4, p. 115 - 120, 1975.

KAHN, V. Characterization of starch isolated from avocado seeds. J. Food Sci; v.52, n.6, p.1646-1648, 1987.

KASEMSUWAN, T.; JANE, J. Quantitative method for the survey of starch phosphate derivates and starch phospholipids by 31P nuclear magnetic resonance spectroscopy. Cereal Chem., v.73, p.702-707, 1996.

KASEMSUWAN, T.; JANE, J. Characterization of phosphorous in starch by 31P-nuclear magnetic resonance spectroscopy. Cereal Chem., v. 71, p. 488-493, 1994.

KASEMSUWAN, T.; JANE, J.; SCHNABLE, P.; STINARD, P.; ROBERTSON, D. Characterization of the dominant mutant amylose-extender (Ac1-5180) maize starch Cereal Chem., v.72, p.457-464, 1995.

KATZ, J.R.; VAN ITALLIE, T.B. Z. Phys. Chem.: A150, p.90-99, 1930.

KAWASAKI, T.; MUZUNO, K.; BABA, T. SHIMIDA, H. Molecular analysis of the gene encoding a rice starch branching enzyme. Mol. Gen. Genet., v. 237, p.10-16, 1993.

KIM, Y.S.; WIESENBORN, D.P.; ORR, P.H.; GRANT, L.A. Screening Potato Starch for Novel Properties Using Differential Scanning Calorimetry. J. Food Sci., v.60, n.5, p.1060-1065, 1995.

KOCH, H.; BECK, R.; RÖPER, H. Starch-derived products for detergentes. Starch/Stärke, n.45, p. 2-7, 1993.

KRUEGER, B.R.; WALKER, C.E.; KNUTSON, C.A.; INGLETT, G.E. Defferential scanning colorimetric of raw and annealed starch isolated from normal and mitant maize genotypes. Cereal Chem., v.64, p.187-190, 1987a.

LEACH, H.W. Determination of intrinsic viscosity of starches. Cereal Chem., v.40, n.6, p.593-600, 1963.

LEACH, H.W.; McDOWEN, L.D.; SCHOCH, T.J. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. Cereal Chem., v. 36, n. 6, p.534-549, 1959.

LEACH, H.W.; SCHOCH, T.J. Structure of the starch granule. II. Action of various amylases on granular starches. Cereal Chem., v.38, p.34-46, 1961.

LEACH, H.W.; SCHOCH, T.J. Structure of the starch granules. III. Solubilities of granular starches in dimethyl sulfoxide. Cereal Chem., v.39, p.318-327, July 1962.

LEIBLE, L. Technology assessment on renewable raw materials: potentials and risks of the use of starches. Starch/stârke, 48, n.4. p.121-130, 1996.

LEONEL, M.; CÂMARA, F.L.A.; CEREDA, M.P. Processamento industrial de araruta (*Maranta arundinacea*) para a produção de fécula fermentada - um estudo de caso. In: SIMPÓSIO EM ENERGIA NA AGRICULTURA, 2, 2000, Botucatu. Anais ... Botucatu: Faculdade de Ciências Agronômicas/Universidade Estadual Paulista, 2000. p.312-321.

LEONEL, M.; SARMENTO, S.B.S.; CEREDA, M.P. Análises das características do amido de Curcuma longa (açafrão): físico-químicas, microscópicas e viscosidade. In: SIMPÓSIO LATINOAMERICANO DE RAÍCES Y TUBÉRCULOS, 2, Lima. Resumos...Lima: Centro Internacional de la Papa, 2001c.

LEONEL, M.; SARMENTO, S.B.S.; CEREDA, M.P. Extração e caracterização do amido de *Pachyrhizus ahipa*. In: SIMPÓSIO LATINOAMERICANO DE RAÍCES Y TUBÉRCULOS, 2, Centro Internacional de la Papa (CIP), Lima, Perú, 2001b.

LEONEL, M.; SARMENTO, S.B.S.; GUERREIRO, L.M.; CEREDA, M.P. Processamento e caracterização do amido de biri (*Canna edulis*). In: SIMPÓSIO LATINOAMERICANO DE RAÍCES Y TUBÉRCULOS, 2, Lima. Resumos...Lima: Centro Internacional de la Papa, 2001. (no prelo)

LEONEL, M.; CEREDA, M.P. Caracterização de algumas tuberosas amiláceas. Bol. SBCTA (Soc. Bras. Ciênc. Tecnol. Aliment.), 2001 (No prelo).

LEONEL, M., SARMENTO, S.B.S., CEREDA, M.P., GUERREIRO, L.M.R. Extração e caracterização do amido de biri (*Canna edulis*). *Brazilian Journal of Food Technology*, 2001 (no prelo).

LEONEL,M., SARMENTO, S.B.S, CEREDA, M.P. Avaliação da araruta (*Maranta arundinacea*) como matéria prima para as indústrias de extração de amido. *Brazilian Journal of Food Technology*, 2001 (no prelo).

LEONEL, M., SARMENTO, S.B.S, CEREDA, M.P. Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 2001 (no prelo)

LEONEL, M., SARMENTO, S.B.S, CEREDA, M.P., CÂMARA, F.L.A. Extração e caracterização de amido de jacatupé (*Pachyrhizus ahipa*). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 2001 (no prelo).

LEONEL, M., SARMENTO, S.B.S, CEREDA, M.P. Novos amidos para a indústria alimentícia: caracterização do s amidos de *Curcuma longa* e *Curcuma zedoaria*. Tropical Science, 2001 (encaminhado para publicação).

LEYGUE, J.P. Débouchés industriels des céréales. 3.ed., (ITCF), 1994. 32p.

LILLFORD, P.; FRAZIER, P.J.; DONALD, A. M.; RICHMOND. P. (Eds) Starch: structure and functionality, Cambridge : The Royal Soci.Chem., 1997. p.1-8.

LIM, S. Preparation and properties of a thick-boiling, phosphorylated wheat starch for use, and location of phosphate esters on starch by 31P-NMR spectroscopy. PhD thesis. Kansas State University: Mahattan, KS; 1990. Apud: Cereal Chem., v. 71, p. 488-493, 1994.

LIM, S.; KASEMSUWAN, T.; JANE, J. Characterization of phosphorus in starch by 31P - nuclear magnetic resonance spectroscopy. Cereal Chem., v. 71, p. 488-493, 1994.

LIM, S.; SEIB, P.A Location of phosphate esters in a wheat starch phosphate by 31P- NMR spectroscopy. Cereal Chem., v. 70, p.145-149, 1993.

LIMA, C.L.C. de; CEREDA, M.P; LIMA, G.P.P., PINTO, M.S.V. Caracterização química da batata de purga. IN: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DE ALIMENTOS, 2., Campinas, 1997. p.38.

LIN, P. -Y.; CZUCHAJOWSKA, Z. Starch properties and stability of club and soft white winter wheats from the Pacific Northwest of the United States. Cereal Chem., v.74, p.639-646, 1997.

LIN, P. -Y.; CZUCHAJOWSKA, Z. Role of phosphorus in viscosity, gelatinization, and retrogradation of starch. Cereal Chem., v.75, p. 705-709, 1998.

LINDEN, G.; LORIENT. D. Bioquímica agroindustrial revelación alimentar de la producción agricola. Zaragoza: Acribia, 1997 cap.11, p.283-293.

LINEBACK, D.R. The starch granule: organization and properties. Baker's Dig., v.58, p.16-21, 1984.

LING, L. H.; OSMAN E.M.; FERNANDES, J. B.; REILLY, P. J. Physical properties of starch from cavendish fruit. Starch/Stärke, v.34, n.6, p.184-188, 1982.

LUND, D. Influence of time, temperature, moisture, ingredients and processing conditions on starch gelatinization. Crit. Rev. Food Sci. Nutr., v.20, n.4, p.249-273, 1981.

MacDONALD, F.D.; PREISS, J. Partial purification and characterization of granule-bound starch synthase from normal and waxy maize. Plant Physiol., v.78, p.849-852, 1985.

MANNERS, D.J. Starch. In: MANNERS, D.J. Biochemistry of storage carbohydrates in green plants. Edinburg : Academic Press, 1985. cap.4. p.149-198.

MANNERS, D.J.; MATHESON, N.K. The fine structure of amylopectin. Carbohydr. Res., v.90, p.99-110, 1981.

MAURO, D.J. An Update on Starch. Cereal Foods World, v.41, n.10. p. 776-780, 1996.

McGLINCHEY, N. Chilled native starch. Intern. Food Ingred., n°4, p.30-31, 1997.

McPHERSON, A. E.; JANE. J. Physicochemical properties of selected root and tuber starches. Carbohydr. Polym., v.40, p.57-70, 1999.

MELO, E. A.; KRIEGER, N.; STAMFORD, T.L.M.Pysicochemical properties of jacatupé (*Pachyrhizus erosus* L. urban) starch. Starch/Stärke, v.46, n.7, p.245-247, 1994.

MEREDITH, P.; DENGATE, H.N.; MORRISON, H.R. The lipids of various sizes of wheat starch granules. Starch/Stärke, v.30, p.119 122, 1978.

MESSENGER, B. Going Native. Food Processing.(Chicago), January, p.58-59, 1997.

MESTRES, C. Los estados fisicos del almidon. In: CONFERENCIA INTERNACIONAL DE ALMIDÓN, 1996, Quito. Anais...Quito, 1996. p.2.

MESTRES, C.; MATENCIO, F.; PONS, B., YAJID, M.; FLIEDEL, G. A rapid method for the determination of amylose content by using differential scanning calorimetry. Starch/Stärke, v. 48, n. 1, p.2-6, 1996.

MESTRES, C.; MOUQUET, C. Principios fisico-quimicos de la viscosidad de suspensiones de almidones. In: CONFERENCIA INTERNACIONAL DE ALMIDÓN, 1996, Quito. Anais...Quito, 1996. p.23-39.

MESTRES, C., ROUAU, X. Influence of natural fermentation and drying conditions on the physicochemical characteristics of cassava starch. J.Sci.Food Agric., v.74, p.147-55, 1997.

MESTRES, C.; ZAKHIA, N.; DUFOUR, D. Functional and physico-chemical properties of sour cassava starch. In: FRAZIER, P.J., RICHMOND, P., DONALD, A.M. (Eds.). Starch Structure and Functionality. Cambridge : The Royal Society of Chem., 1997. p.43-50. (Special publication n. 205).

MOORTHY, S. N. Tuber crop starches. Thiruvananthapuram : Center Tuber Crops Research Institute, 1994. 40p. (Tech. Bulletin Series. 18).

MOORTHY, S.N.; NAIR, S.G. Studies on *Dioscorea rotundata* starch. Starch/Stärke, v.41, p.81-83, 1989.

MOORTHY, S. N.; RAMANUJAM, T. Variation in properties of starch in cassava varieties in relation to age of the crop. Starch/Stärke, Weinheim, v. 38, n.2, p. 58-61, 1986.

MORRISON, W.R. Starch lipids and how they relate to starch granule structure and functionality. Cereal Foods World, v.40, p.437-445, 1995

MORRISON, W.R.; KARKALAS, J. Starch. In: MORRISON, W.R., KARKALAS,J. Methods in plant biochemistry. London : Academic Press, 1990, cap.9. p.324-347.

MORRISON, W.R.; TESTER, R. F.; SNAPE, C.E.; LAW, R.; GIDLEY, M.J. Swelling and gelatinization of cereal starch. IV. Some effects of lipid-complexed amylose and free amylose in waxy and normal barley starch. Cereal Chem., v.70, p.385-390, 1993.

MUHRBECK, P. Annealing effects on potato starch functionality. In: CONFERENCIA INTERNACIONAL DE ALMIDÓN, 1996, Quito. Anais...Quito, 1996. p.123-128.

MUHRBECK, P.; WISCHMANN, B. Influence of prosphate ester on the annealing properties of starch. Starch/Stärke, v.50, n.10, p.423-426, 1998.

MÜLLER-ROBBER, B.; KOBMANN, J. Approaches to infuence starch quantity and starch quality in transgenic plants. Pant. Cell. Environ., v.17, p.601-613, 1994.

MUNYIKWA, T.R.I.; LANGEVELD, S.; SALEZZAMAN, S.N.I.M.; JACOBSEN, E.; VISSER, R.G.F. Cassava starch biosynthesis: new avenues for modifying starch quantity and quality. Euphytica, v.96, p.65-75, 1997.

NAKAMURA, Y.; UMEMOTO, T.; OGATA, N.; KUBOKI, Y, YANO M.; SASAKI. T. Stach debranching enzyme (R-enzyme or pullulanase) from developing rice endosperm: purification, cDNA and chromosomal localization of gene. *Planta*, v.199, p.209-218, 1996.

NELSON, N.A. Pthotometric adaptation of the Somogy method for the determination of glucose. J.Biol.Chem., Baltimore, n. 153, p.375-80, 1944.

NEUHAUS, H. E.; SITT M. Control analysis of photosynthate partioning. Impact of reduced activity of ADPglucse pyrofosforilase or plastid phosphoglucomutase on the fluxes to starch and sucrose in *Arabidopsis thaliana*. Planta (Berlin), v.182, p.445-454, 1990.

NIKUNI, Z.; HIZUKURI, S.; KUMAGAI, K.; HASEGAWA, H. MORIWAKI, T.; FUKUI, T.; DOI, K.; NARA, S.; MAEDA, I. The effect of temperature during the maturation period on the physicochemical properties of potato and rice starches. *Mem Inst Sci Ind Res* (Osaka Univ), v.26, p. 1-27, 1969

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

NODA, T.; TAKAHATA, Y.; NAGATA, T. Developmental changes in properties of sweet potato starches. **Starch/Stärke**, v.44, n.11, p.405-409, 1992.

NODA, T.; TAKAHATA, Y.; SATO, T.; IKOMA, H.; MOCHIDA, H. Combined effects of planting and harvesting dates on starch properties of sweet potato roots. *Carbohydr. Polym.*, v.33, p.169-176, 1997.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análises de alimentos. 2.ed. São Paulo, 1976. 99p.

OKITA, T.W. Is there na alternative pathway for starch synthesis. Plant Physiol., v.100, p.560-564, 1992.

OOSTEN, B.J. Interactions between starch and electrolytes. Starch/Stärke, v.42, n.9, p.327-330, 1990.

OSUNSAMI, A.T.; AKINGBALA, J.O.; OGUNTIMEIN, G.B. Effect of storage on starch content and modification of cassava starch. Starch/Stärke, v.41, n.2, p.54-57, 1989.

PARAMAHANS, S. V.; WANKHEDE, D. B.; THARANATHAN, R. N. Studies on varagu starch. Starch/Stärke, v.32 , n.4, p.109-112, 1980.

PEIGNE, G. La fécule face aux amidons. Pomme Terre Fr., n.502, Sept.-Oct., p.22-25, 1997.

PÉREZ, E. Characterization of starch isolated from plantain (*Musa paradisiaca normalis*). Starch/Stärke, v.49, n.2, p.45-49, 1997.

PÉREZ, E.; LARES, M.; GONZÁLEZ, Z.M. Characterization of starch isolated from white and dark sorghum. Starch/Stärke , v. 49, n.3, p.103-106, 1997.

PLANCHOT, V.; COLONNA, P.; GALLANT, D.J.; BOUCHET, B. Extensive degradation of native starch granules by a-amylase from *Aspergillus fumigatus*. Cereal Sci., v. 21, p.163-171, 1995.

PREISS J. Biosynthesis of starch and its regulation. In: PREISS, J. The Biochemistry of Plants. London : Academic Press, 1988. v.14.

RADLEY, J.A. Examination and analysis of starch and starch products. London : Applied Science, 1976. 220p.

RAEKER, M.O.; GAINES, C.S.; FINNEY, P.L.; DONELSON, T. Granule size distribution and chemical composition of starches from 12 soft wheat cultivars. Cereal Chem., v.75, p.721-728, 1998.

RANI, M. R. S.; BHATTACHARYA, K. R. Microscopy of rice starch granules during cooking Starch/Stärke, v.46, n.9, p.334-337, 1995.

RAPAILLE, A. Applications of hydrogenated products. Starch/Stärke., v.40, n.9. p.356- 359. 1988.

RAPHAELIDES, S.R.; KARKALAS, J. Thermal dissociation of amylose-fatty acid complexes. Carbohydr. Res., v. 172, p. 172-177, 1988.

RASPER, V. Investigations of starches from major crops grown in ghana. III. Particie size and particie size distribution. J. Sci. Food Agric., v.22, n.11, p.572-580, 1971.

REIS, M.M.; SARMENTO, S.B.S.; FERREIRA, M.M.C.; CEREDA, M.P. ; PENTEADO, M. V. C.; ANJOS, C.B. Caracterização da fécula de mandioca com análise de resultados experimentais por métodos quimiométricos. In: ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 9, São Carlos. Anais ... São Carlos. 1997.

REYES, F.G.R.; D'APPOLONIA, B.L.; CIACCO, C.F.; MONTGOMERY, M.W. Characterization of starch from ginger root (*Zingiber officinale*). **Starch/Stärke**, v.34, n.2, p.40 - 44, 1982.

RICKARD, J.E.; ASAOKA, M.; BLANSHARD, J.M.V. The physicochemical properties of cassava starch. Tropical Sci., v.31, p.189-207, 1991.

ROBIN, J.P.; MERCIER, C.; CHARBONNIERE, R.; GUILBOT, A Lintnerized starches gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. Cereal Chem., v.51, p.389-406, 1974.

ROSENTHAL, F. R. T.; ESPINDOLA, L. The Mucunã (*Dioclea malacocarpa*). Starch/Stärke, v.21, n.10, p.262 -260, 1969.

ROSENTHAL, F. R. T.; OLIVEIRA, S. M. G.; ARAUJO, V. M. R. H.; SERAPIÃO, M. I. S. Guandu bean starch. I - properties of the granules and of the pastes. Na. Acad. Brasil. Ciênc., v.42 , n.4, 1970.

ROSENTHAL, F.R.T.; LIMA, J.A;ESPINDOLA, L., NAKAMURA, T. Indústria de amido de mandioca rio Brasil. Infor. do INT, Rio de Janeiro, v.10; p.2-16, 1976.

ROSENTHAL, F.R.T.; NAKAMURA, T.; SPÍNDOLA, A M.C.; JOCHIMEK, M.R. Structure of starch granules. Part 3. Some considerations on leguminosae and tuberosae. Starch/Stärke, v.26, n.2, p.50-56, 1974.

SAHAI, D.; JACKSON. D.S. Strucutral and chemical properties of native corn starch granules. Stach/Starke, v.48, n7/8, p. 249-255, 1996.

SALEHUZAMAN, S.N.I.M.; JACOBSEN, E.; VISSER, R.G.F. Isolation and characterization of cDNA encoding granule-bound starch synthase in cassava (*Manihot esculenta* Crantz) and its antisense expresssion im potato, Plant Mol. Biol., v.23, p.947-962, 1993.

SANDERS, E. B.; THOMPSON, D.B.; BOYER, C.D. Thermal behavior during gelatinization and amylopectin fine structure for selected maize genotypes as expressed in four inbred lines. Cereal Chem., v.67, p.594-602, 1990.

Santha, N.; Sudha, K.G.; Vijayakumari, K.P.; Nayar, V.U.; Moorthy, S.N. Raman and infrared spectra of starch samples of sweet potato and cassava. Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci., v.102, n.5, p.705-12, 1990.

SARKO, A.; WU, H.C.H. The crystal structures of A-B- an C- polimorphs of amylose and starch. Starch/Stärke, v.30, n.3, p.73-78, 1978.

SARMENTO, S..B.S. Caracterização da fécula de mandioca (*Manihot esculenta* C.) no período de colheita de cultivares de uso industrial. 1997. 162p. Tese (Doutorado em...) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas-Universidade de São Paulo.

SASAKI, T.; MATSUKI, J. Effect of wheat starch structure on swelling power. Cereal Chem., v.75, p. 525-529, 1998.

SATHE, S.K.; SALUNKHE, D.K. Isolation, Partial characterization and modification of the great northern bean (*phaseolus vulgaris* l.) starch. J. Food Sci., v.46, p.617-621, 1981.

SATIN, M. Funtional properties of starches In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TROPICAL ROOT AND TUBER CROPS, 2000,. Anais: Thiruvananthapuram (Trivandrum) 2000

SCHENK, F.W. e HEBEDA, R.E. Starch Hydrolysis Product - Worldwide Technology, Production and Applications. New York, USA, VCH Publishers, 650 p., 1992.

SCHOCH, T.J.; MAYWALD, E.C. Preparation and properties of various legume starches. Cereal Chem., v.45, n.6, p.564-573, 1968.

SCHOLZ,H.K.B.W. Aspectos industriais da mandioca no Nordeste. Fortaleza, Banco do Nordeste do Brasil, 1971. p.182-95.

SHANNON, J.C.; GARWOOD, D.L. Genetics and physiology of starch deveplments. In: WHISTLER, R.N.; BeMILLER, J.N.; PASCHALL, E.F. (Eds.) Starch: chemistry; techonogy. New York: Academic Press, p.25-86, 1984.

SHEWMAKER, C.K.; BOYER, C.D.; WIESENBORN, D.P.; THOMPSON, D.B.; BOERSIG, M.R.; OAKES, J.V.; STALKER, D. *Plant Phisyol.*, v.104, p.1159-1166, 1994.

SHEWMAKER, C.K.; STALKER, D. M. Glycogen biosynthetic enzymes in plants. **International Patent Application** WO 92/11382, 1991.

SHI Y-C; SEIB, P.A.; BERNADIN, J.E. Effects of temperature during grain-filling on starches from six wheat cultivars. *Cereal Chem.*, v.71, p.369-383, 1994.

SHINSATO, E. Confectionary Ingredient Update. *Cereal Food World*, V.41, n°5, 1996, p. 372 - 375. 6th. Regional Cassava Workshop. February 21-26, 2000. Ho Chi Minh City, Vietnam. P. 1996.

SIEVERT, D.; POMERANZ, Y. Enzyme-resistant starch II. Differential scanning calorimetry studies on heat treated starches and enzyme resistant starch residues. *Cereal Chem.*, v.67, p.217-220, 1990.

SILVEIRA,S.B.; CEREDA ,M.P. A fécula de mandioca (polvilho doce).I. Padrões e qualidade para merca do interno e exportação. *Rev.Bras.Mandioca*. ,Cruz das Almas, v.6 n.1 p.7-15, 1987.

SINGH, D.G.; LOMAKO, J.; LOMAKO, W.M.; WHELAN, W.; MEYER. H.E.; SERWE, M.; METZGER, L.W. *Fed. Eur. Biochem. Soc.*,v.376, p. 61-64, 1995.

SIVAD, M.N.; PREISS, J. Starch: Basic science and biotechnology. *Adv. Food and Nutrit. Res.*, San Diego : Academic Press, v.41, 1998. p.1-167.

SMITH, A.M. Current opnion in plant biology. *Plant Biol.*, v.2, n.3, 1999.

SMITH, A.M., DENYER, K., MARTIN, C. The sinthesis of the starch granule. *Plant Physiol.*, v48, p67-87, 1997.

SMITH, P.S. Starch derivatives and their use in foods. In: LINEBACK, D.R.; INGLETT, G.E. *Food carbohydrates*. Westport : Avi Publishing Company, p.237-269; 1982.

SOEST, J.J.G. van., de WIT, D., TOURNOIS, H. VLIEGENTHART, J.F.G. Retrogradation of potato starch as studied by Fourier transform infrared spectroscopy. *Starch/Stärke*, v.46, n.2, p.453-457, 1994.

SOEST, J.J.G. van, TOURNOIS, H., de WIT, D., VLIEGENTHART, J.F.G. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy. *Carbohydrate Res.*, v.279, p.201-14, 1995.

SOMOGYI, M. Determination of blood sugar. *J.Biol.Chem.*, Baltimore, n° 160, p.69-73, 1945.

SONG, Y.; JANE, J. Characterization of barley starches of waxy, normal, and high amylose varieties. *Carbohydr. Res.*, v. 41, p. 365-377, 2000.

SONI, P.L.; AGARWAL, A. The starch of *Pueraria tuberosa* comparison with maize starch. Starch/Stärke, v. 35, n.1, p.. 4 - 7, 1983.

SONI, P.L.; SHARMA, H.W.; DOBHAL, N.P.; BISEN,S.S.; SRIVIVASTAVA,H.C.; GHARIA, M.M. The starches of *Dioscorea ballophyiia* and *Amorphophailus companulatus*. Starch/Stärke, v. 37, n. 1, p. 6-9, 1985.

SONNEWALD, U.; WILMITZER, L. Molecular approaches to sink-source interactions. Plant Phisiol., v.99, p.1267-1270, 1992.

SRIROTH, K.; SANTISOPASRI, V.; PETCHALANUWAT, C.; KUROTJANAWONG, K.; PIYACHOMKWAN, K.; OATES, C.G. Cassava starch granule structure-function properties: influence of time and conditions at harvest on four cultivars of cassava starch. Carbohydr. Polym., v.39, p.161-70, 1999.

SRIROTH, K.; WANLAPATIT, S.; PIYACHOMKWAN, K.; OATES, C.G. Improved cassava starch granule stability in the presence of sulphur dioxide. Starch/Stärke, v.50, n.11-12, p 466-73, 1998.

SRIROTH, K.; ROJANARIDPICHED,C.; VICHUKIT, V.; SURIYAPHAN, P. e OATES, C.G. Present Situation and Future Potential of Cassava in THAILAND. REGIONAL CASSAVA WORKSHOP, 6. , Ho Chi Minh City, Vietnam.

News Brief. Starch/Starke, v.47, n.8. p.324, 1995.

News Brief. Starch/Starke, v.48, n.5. p.201-202, 1996.

STARK, D.M.; TIMMERMAN, K.P.; BARRY, G.F.; PREISS, J.; KISHORE, G. Regulation of the amount of starch in plant tissues by ADP glucosae pyrophosphorylase. Science (Washington), v. 258, p.287-292, 1992.

STRANTZ,A.A.; ZOTTOLA, E.A. Stability of corn starch containig polyethylene films to starch-degrading enzymes. J. Food Prot., v.55, p.736-738, 1992.

STUDE, R. Hydrothermal modification of starches: The difference between annealing and heat-moisture treatment.Starch/Stärke, v.44, p.205-214, 1992.

SURMELY, R. Produção dos hidrolisados a partir da mandioca por processo enzimático. Botucatu: Ministério das Ciências e Tecnologias, Programa RHAE/CNPq, CERAT/UNESP, Universidade Estadual Paulista, 1997. 124 p.

SWINKELS, J.J.M. Composition and properties of commercial and native starches. Starch/Stärke, v.37, p.1-5, 1985.

SWINKELS, J.J.M. Industrial starch chemistry: properties, modifications and applications of starches. AVEBE, sd. 48 p.

TAKEDA, Y., GUAN, H.P., PREISS, J. Branching of amylose by the branching isoenzymes of maize endosperm. Carbohydr. Res., v. 240, p.253-263, 1993.

TAKEDA, Y. E HIZUKURI, S. Structures of branched molecules of amylose of various origins, and molar fraction of branched and unbranched molecules. Carbohydrate Research: 165: 139-145, 1987.

TAVARES,M. Exportações de mandioca - atualidades e perspectivas. In: REUNIÃO DA COMISSÃO NACIONAL DE MANDIOCA, 59, 1971, Sete lagoas. Anais... Sete Lagoas: IPEACO, 1971. p.63-7.

TESTER, R.F. Starch:The polysaccharide fractions. In: FRAZIER, P.J.; RICHMOND, P.; DONALD, A.M. Starch: structure and functionality. London: Royal Society of Chemistry, 1997. P. 163-171.

TESTER, R.F.; DEBON, S.J.J. Anealing of starch - a review Iterantional Journal of Biological Macromolecules, v.27, p.1-12, 2000.

TESTER, R.F.; MORRISON, W.R. Swelling and gelatinization of starches I. Effects of amylopectins, amylose and lipids. Cereal Chem., v. 67, p. 551 557, 1990.

TESTER,R.F.; DEBON,S.J.J.; SOMMERVILLE, M.D. Annealing of maize starch. Carbhydr. Polym., v.42, n.3, p.287-299, 2000.

TINAY, A.H.; HARDALOU, S.B.; NOUR, A.M. Comparative study of three legume starchesj. Food Technol., v.18, p.1-9, 1983.

TOSELLO, A. As farinhas na alimentação brasileira. Boletim do Inst. Tecnool. Alimentos, v.21, p.1-8, 1970.

TRUBELL, O.R. Occurrence and varieties of starch. In: KERR, R.W. (Ed.) Chemistry and industry of starch, starch sugars and rtelated compounds. New York : Academic Press, 1944. p. 1-9.

TULEY, L. Sweet. Intern. Food Ingredients, n°6, p.30-34, 1997.

VAN DER BURGT, Y. E. M. ; BERGSMA, J. ; BLEEKER, I. P. ; MIJLAND, P. J. H. C.; KAMERLING, J. P.; VLIEGENHART, J. F.G. Structural studies on methylated starch granules. Starch/ Stärke, v.52, n.2-3, p.40-43, 2000.

VAN DER KAMP, J.W.; BOOT, M.J.; BAKHUIZEN, R.; PATER, B.S. Biotechnology as tool for modification of starch composition and starch granule size in cereal crops. In: VAN DOREN, H.A.; VAN SWAAIJ, A.C.P.M. (Eds.) Starch 96 - the book. The Hague : Carbohydrate Research Foundation, 1997. p.89-96.

VANDEERSTRAETEN, F.; WOJCIECHOWSKI, C.; DUPUY, N.; HUVENNE, J.-P. Reconaissance de l'origine et des modifications d'amidons par traitement chimiométrique de donées spectrales. Analusis Mag., v.26, n.8, p. M57-M62, 1998.

VASANTHAN, T.; SOSULSKI, F.W; HOOVER, R. The reactivity of native and autoclaved starches from different origins towards acetylation and cationization. Starch/Stärke, v.47, n.4, p.135-143, 1995.

VASANTHAM, T.; BERGTHALLER, W.; DRIEDGER, D.; YEUNG, J.; SPORNS, P. Starch from Alberta potatoes: wet isolation and some physicochemical properties. Food Res.Int., v. 32, p. 355-365, 1999.

VEIGA, P., VILPOUX, O., CEREDA, M.P. Possíveis usos da fécula de mandioca: critérios de qualidade. Botucatu : Centro de Raízes e Amidos Tropicais - Universidade Estadual Paulista, 1994. 25p.

VICENTINI, N.M.; SOBRAL, P.J.A; CEREDA, M.P. Determination of the complete gelatiniztion temperature of cassava starch by DSC. CONGRESSO IBERO AMERICANO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS III, 2001, Valência. Anais... Valência, 2001. (CD ROOM)

VILPOUX, O. Coordinations verticales entre entreprises transformatrices de manioc et producteurs agricoles, au Sud du Brésil. 1997. 233p. Thèse (Docteur) Unité de Formation et de Recherche en Génie des Systèmes Industriels,Institut National Polytechnique de Lorraine, Lorraine.

VILPOUX,O.; CEREDA, M.P. Caracterização das empresas de fécula no Brasil. Botucatu: Centro de Raízes e Amidos Tropicais da Universidaoe Estadual Paulista. 1995. 91p.

VINCKEN, J.P.; JACOBSEN, E.; VISSER, R.G.E. Modification of potato starch polymers in planta. In: VAN DOREN, H.A.; VAN SWAAIJ, A.C.P.M. (Eds.) Starch 96 - the book. The Hague : Carbohydrate Research Foundation, 1997. p.89-96.

WANG, S.W. Starches and starch derivatives in expanded snachs. Cereal Foods World, v.42, n°9, September, p. 743 - 745, 1997

WANG, Y.J.; WHITE, P.; POLLAK, L.; JANE, J. Amylopectin and intermediate materials in starches from mutant genotypes of the Oh43 inbred line. Cereal Chem., v.70, p.521-525, 1993.

WANG, Y.J.; WHITE,P. Structure and properties of amylose, amylopectin, and intermediate materials of oat starches. Cereal Chem., v.71, p.263-268, 1994.

WANKHEDE, D.B.; RAMTEKE, R.S. Studies on isolation and physicochemical properties of starch from moth bean (*Phaseolus aconitifolius*). Starch/Stärke, v.34, n.6, p.189-192, 1982.

WANKHEDE, D.B.; SAJJAN, S.U. Isolation and physico-chemical properties of starch extracted from yam elephant (*Amorphophallus campanalatus*). Starch/Stärke, v.33, p.153-157, 1981.

WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N. Starch. In: WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N. Carbohydrate chemistry for food scientists. Saint Paul : AACC, 1997. p. 117-151.

WHISTLER, R.L.; PASCHALL, E.F. Starch chemistry and technology. Academic Press, 1965.

WIESENBORN, D. P.; ORR, P. H.; CASPER, H.H.; TACKE, B.K. Potato starch paste behavior as related to some physical/ chemical properties. J. Food Sci., v.59, n.3, p.644-648, 1994.

WONG, K.S.; JANE, J. Quantitative analysis of debranched amylopectin by HPAEC-PAD with a postcolumn enzyme reactor. J. Liq. Chrom.; v.20 p. 297-310, 1997.

WONG, K.S.; JANE, J. Effects of pushing agents on the separation and detection of debranched amylopectin by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection. J. Liq. Chrom., v.18, p.63-80, 1995.

WOOTTON, M.; BAMUNUARACHCHI, A. Water biding capacity of comercial produced native and modified starches. Starch/Stärke, v.30, p.306-309, 1978.

WURZBURG, O.B. Forty years of industrial starch research. Cereal Foods World, v.31, n.12, 897-903, 1986a.

WURZBURG, O.B. Modified starches: properties and uses. Boca Raton : CRC Press, 1986b. 277p.

YAKEL, W.C. ; COX, C. Application of starch-based fat replacers. Food Technol., june, p.146-148, 1992.

YAMADA, S.; NAGASHIMA, N.; KAWABATA, A. Study of the thermal properties of some tropical starches with a differential scanning calorimeter. Nippon Kasei Gakkaishi, v.38, n.7, p.647-50, 1987.

YAMADA, T.; HISAMATSU, M.; TERANISHI, K.; KATSURO, K.; HASEGAWA, N.; HAYASHI, M. Components of the porous maize starch granule prepared by amylase treatment. Starch/Stärke, v.46, n.9, p.358-361, 1995.

YOU, S., FIEDOROWICZ, M., LIM, S. Molecular characterization of wheat amylopectins by multiangle laser hight scattering analysis. Cereal Res., v.76, p.116-121, 1999.

YU, X.; HOUTMAN, C.; ATALLAR, R.H. The complex of amylose and iodine. Carbohydr. Res., v. 292, p.129-141, 1996.

YUAN, R.C.; THOMPSON, D.B.; BOYER, C.D. Fine structure of amylopectin in relation to gelatinization and retrogradation behavior of maize starches from three wx-containing genotypes in two inbred lines. Cereal Chem., v.70, p.81-89, 1993.

ZAMBONI, C.Q. et all. Sujidades e fraudes em amidos e fécula. Bol. CEPPA., Curitiba, v.9, n.1, p.1-8, 1991.

ZEEMAN, S.C.; UMEMETO T.; LUE, W.L.; YEUNG, P.A.; MARTIN, C.; SMITH, A.M.; CHEN, J. A mutant of Arabidopsis lacking a chloplastic isoamylases accumulates both starch and phytoglicogen. Plant Cell, v.10, p.1699-1712, 1998.

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

ZIEMBA,J.V. Food starches. Types... characteristics, advantages... limitations, applications. Food Eng., Chicago, v.17, f.10, p.71-9, 1965.

Zobel, H.F. X-ray analysis of starch granules. In Whistler, R.L. Methods in Carbohydrate Chemistry: Starch; v. IV. NY e London; Academic Press; 1964, p. 109-143.

ZOBEL, H.F.; STEPHEN, A M. Starch: structure, analysis and application. In: STEPHEN, A M. Food polyssacharides and their application. New York : Marcel Dekker, 1995. p.19-66.

ZOBEL. H.F. Molecules to granules: A comprehensive starch review. Starch/Stärke, v.40, p.44-50, 1988.

ZRENNER, R.; SALANOUBAT, M.; WILLMITZER, L.; SONNEWALD, U. Evidence of the crucial role synthase for sink strength usin g trans