



Universidade Federal da Bahia
Faculdade de Farmácia
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos

**EXTRAÇÃO, RETICULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-
QUÍMICA, TÉRMICA E FUNCIONAL DO AMIDO DE FRUTA-
PÃO (*Artocarpus altilis*)**

THAÍS SOUZA AMORIM

**Salvador, Bahia
2017**

THAÍS SOUZA AMORIM

**EXTRAÇÃO, RETICULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-
QUÍMICA, TÉRMICA E FUNCIONAL DO AMIDO DE FRUTA-
PÃO (*Artocarpus altilis*)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Renato Souza Cruz
Co-orientador: Prof. Dr. Geany Peruch Camilloto

Salvador, Bahia.
2017

Souza Amorim, Thaís
EXTRAÇÃO, RETICULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA,
TÉRMICA E FUNCIONAL DO AMIDO DE FRUTA-PÃO (*Artocarpus altilis*) /
Thaís Souza Amorim. -- Salvador, Bahia, 2017.
86 f. : il

Orientador: Renato Souza Cruz.
Coorientador: Geany Peruch Camilloto.
Dissertação (Mestrado - Ciência de Alimentos) -- Universidade
Federal da Bahia, Universidade Federal da Bahia, 2017.

1. Amido. 2. Amido modificado. 3. Fruta-pão. 4. Ligação
cruzada. I. Souza Cruz, Renato. II. Peruch Camilloto, Geany.
III. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
FACULDADE DE FARMÁCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

TERMO DE APROVAÇÃO

THAÍS SOUZA AMORIM

EXTRAÇÃO, RETICULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA, TÉRMICA E
FUNCIONAL DO AMIDO DE FRUTA-PÃO (*Artocarpus altilis*)

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos (nível Mestrado Acadêmico) da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Ciência de Alimentos.

Aprovada em 01 de setembro de 2017.

BANCA EXAMINADORA

Dr. Renato Souza Cruz
Universidade Federal da Bahia
Orientador

Dr. Allan Robledo Fialho e Moraes
Universidade Federal de Viçosa

Dr. Caio Gomide Otoni
Universidade Estadual de Campinas

*“Dedico este trabalho aos meus pais,
como um fruto de esforços que não
foram somente meus.”*

AGRADECIMENTOS

Ao meu soberano Deus, minha força, que apesar das minhas falhas nunca me desamparou. Obrigada pela direção, capacidade, proteção e por fazer do meu coração a Tua morada.

À Eloiza, minha mãe, a coragem que me impulsiona a alcançar lugares cada vez mais elevados, porque foi na sua história de vida que encontrei a vontade de lutar e querer oferecer-te o melhor. Ao meu pai, Pedrito, por acreditar em mim e por me priorizar os estudos.

À minha irmã gêmea, Thaíse, por tornar possível tudo isso, por toda ajuda no decorrer da minha pesquisa. Sou, a ti, imensamente grata. Ao meu irmão, Marcello, por ser um padrão de buscas. Ao meu sobrinho, Davi, por extrair meus mais sinceros sorrisos em dias difíceis. Amo vocês!

À minha tia Eliana por me adotar e acolher no período que residi em Salvador. A Laís (prima) pela parceria e irmandade. Vocês moram em meu coração.

À tia Josélia Santos por me ofertar amor e carinho de um jeito tão próprio que enche a minha vida de felicidade.

Aos meus primos Pinho e Ane por todo incentivo, força, e por enviar positividade e otimismo à mim aonde quer que estiveram.

Ao meu orientador Prof. Dr. Renato Souza Cruz, pela contribuição nesse trabalho, mas, principalmente por ser um exemplo de pessoa e profissional para mim. Pela oportunidade, confiança, amizade e consolo em dias de desesperança. Muito obrigada de coração! Expresso aqui minha admiração, carinho e orgulho em ter sido sua aluna desde a graduação.

À minha co-orientadora Prof^a. Dr^a. Geany Peruch Camilotto pelo direcionamento e por sempre estar disposta a ajudar e transmitir conhecimento.

À Indira Caló (Dira) e Tássia Pires (Tchuca), que me acompanham desde a graduação e que durante a pós estiveram presentes me auxiliando e estando acessíveis nos momentos em que precisei. Obrigada por toda solicitude.

À Keila e Alexandra, presentes que o mestrado me deu. Pela companhia, sorrisos, troca de conhecimento e por partilhar comigo momentos de desesperos e alegrias. Obrigada meninas, vocês são 10!

À Laís Maciel, porque mesmo em meio às dificuldades e ao trabalho árduo do dia-a-dia, me mostrou que não existe lugar para tristezas. Obrigada por me presentear com a tua alegria!

Ao professor Márcio Inomata, pela amizade, incentivo e força.

À seu Nelson, por todos os “bons dia!” fortalecedores e cheios de alegria!

Ao Presb. Wilson, Tia Rosenilda, Joceane e Karine por me inserir em suas orações as quais me fortaleceram e me prepararam para que eu viesse concluir este trabalho. Amo vocês!

Às minhas amigas Juliana, Bianka, Maricarla e Carolina por dar sentido a palavra amizade.

À Capes e Fapesb pela concessão de bolsas. A Universidade Estadual de Feira de Santana, local executor da pesquisa, por me receber de volta. Ao LALUME (UFBA), CIENAM (UFBA), LABORATÓRIO INSTRUMENTAL II (UFBA), LABEM (UFV), EMBRAPA, locais realizadores de algumas análises e ao PGALI.

Enfim, à todos vocês que foram imprescindíveis na concretização desse trabalho expresse o meu mais sincero agradecimento. Sem vocês não conseguiria.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”. (Marthin Luther King)

RESUMO

O amido é o principal carboidrato de reserva produzido pelas plantas e contribui de forma importante na alimentação humana e para a qualidade dos alimentos. Em sua forma nativa, os amidos são limitados quanto às aplicações, porque são instáveis às mudanças de temperatura, pH e forças de cisalhamento sendo necessário modificá-los. Poucas são as informações sobre a estrutura, propriedades e aplicabilidade dos amidos de fontes não convencionais. Nesse contexto, esse estudo teve como objetivo caracterizar o amido da fruta-pão (*Artocarpus altilis*) em suas forma nativa e modificada quimicamente, por meio das propriedades físico-químicas, funcionais e térmicas. A modificação química aplicada foi a reticulação utilizando trimetafosfato de sódio (STMP) e tripolifosfato de sódio (STPP). O amido reticulado apresentou um teor de fósforo dentro do permitido pela FDA o que viabiliza sua aplicação em alimentos. No entanto, apresentou baixo grau de substituição, mas suficiente para alterar algumas propriedades da pasta e do gel, que se mostrou mais resistente na liberação de água que o nativo após 5 ciclos de congelamento seguidos do descongelamento. O amido reticulado apresentou maiores absorção de água, solubilidade e temperatura de fusão, menores poder de inchaço e claridade. A espectroscopia na região do infravermelho elucidou indícios, embora sutis, de novas ligações, o que pode ter sido decorrente do baixo grau de substituição. A modificação do amido também provocou um aumento da temperatura de pico de decomposição das frações de amilopectina, o que indica que a incorporação de grupos fosfatos na mesma foi maior que na molécula de amilose. Portanto, o amido reticulado de fruta-pão é ideal para satisfazer requisitos de determinados processos, que necessitam de reduzidas consistências aliada às baixas taxas de sinérese, processos que exigem a aplicação de altas temperaturas e congelamentos/refrigeração, como por exemplo, alimentos esterilizados (infantis), sopas instantâneas, pudins, sorvetes e produtos cárneos.

Palavras-chave: *Amido, amido modificado, fruta-pão, ligação cruzada.*

ABSTRACT

Starch is the main reserve carbohydrate produced by plants and contributes significantly to human nutrition and food quality. In their native form, the starches are limited regarding to their applications, because they are unstable to changes in temperatures, pH and shear forces, being necessary to modify them. There are few information on the structure, properties and applicability of starches from unconventional sources. In this context, the objective of this study was to characterize breadfruit starch (*Artocarpus altilis*) in its native and chemically modified form, through physicochemical, functional and thermal properties. The chemical modification applied was crosslinking using sodium trimetaphosphate (STMP) and sodium tripolyphosphate (STPP). The crosslinked starch presented a phosphorus content within the allowed range by the FDA for food applications. However, it presented a low degree of substitution, but sufficient to alter some properties of the paste and the gel that proved to be more resistant in the water release than the native one after 5 freezing cycles followed by the thawing. The crosslinked starch showed higher water absorption, solubility and melting temperature, less swelling and clarity. There were indications of new linkages in infrared spectroscopy, although subtle, which may have been due to the low degree of substitution. Modification of the starch also caused an increase in the degradation temperature peak of the amylopectin fractions, which indicates that the incorporation of phosphate groups therein was greater than in the amylose molecule. Thus, crosslinked breadfruit starch is ideal for satisfying certain process requirements that involve low consistencies and syneresis rates, high temperature, and freezing/cooling, such as sterilized food (baby food), instant soups, puddings, ice creams and meat products.

Keywords: Starch, modified starch, breadfruit, cross-linking.

LISTA DE ABREVIACÕES, SÍMBOLOS E SIGLAS

EUA – Estados Unidos da América
PI- Poder de intumescimento
IS- Índice de Solubilidade
CAA- Capacidade de absorção de água
CAO- Capacidade de absorção de óleo
pH- potencial hidrogênio iônico
STMP- Trimetafosfato de Sódio
STPP- Tripolifosfato de Sódio
EPI- Epicloridrina
POCl₃- Cloreto de Fosforilo
RVA – Rapid Viscosity Analyser
DSC- Differential Scanning Calorimetry
GS- Grau de Substituição
Na₂SO₄- Sulfato de Sódio
CRF- Code of Federal Regulations
FDA- Food and Drug Administration
ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária
MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura
FT-IR- Fourier Transform Infrared Spectroscopy
TG- Termogravimetria
dm/dt- derivada da massa em relação ao tempo
 ΔH_{gel} - Entalpia de Gelatinização
DTG- Derivada da Termogravimetria
T_g- Temperatura de Transição Vítrea
Im- Fusão Cristalina
T_c- Temperatura de Cristalização
 ΔH_f - Entalpia de fusão
DP- Desvio padrão
ANOVA – Análise de Variância
NaOH- Hidróxido de Sódio
RPM- Rotações por minuto

HNO₃- Ácido Nítrico

HCl- Ácido Clorídrico

RDC- Resolução da Diretoria Colegiada

AN- Amido nativo

AR-Amido Reticulado

Ns - Não significativo estatisticamente

T_{onset} – Temperatura de início

T_{peak} – Temperatura de pico

T_{offset} – Temperatura de término

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (A) <i>Artocarpus altilis</i> var. seminífera. (B) <i>Artocarpus altilis</i> var. apyrena...	21
Figura 2 - Difratoograma de raios-X. (a) amido de milho: Tipo A; (b) amido de banana <i>Musa AAA-Nanicão</i> : Tipo B; (c) amido de banana <i>Musa AAB-Terra</i> : Tipo C.	25
Figura 3 - Estrutura molecular da amilose e da amilopectina.	26
Figura 4 - Grânulo de amido.	26
Figura 5 - Reação de reticulação do amido com Trimetafosfato de sódio (STMP).	38
Figura 6 - Fosfatação do amido com Tripolifosfato de sódio (STPP).....	39
Figura 7 - Extração do amido nativo de fruta-pão.....	45
Figura 8 - Reticulação do amido de fruta-pão.	48
Figura 9 - Diferença do poder de intumescimento dos amidos nativo (tubo Falcon da direita) e reticulado (tubo Falcon da esquerda) submetidos a 90 °C.	53
Figura 10 - Tendência à retrogradação dos amidos nativo (■) e reticulado (▲) de fruta-pão.	61
Figura 11 - Poder de intumescimento dos amidos nativo (■) e reticulado (▲) de fruta-pão.	62
Figura 12 - Índice de Solubilidade dos amidos nativo (■) e reticulado (▲) de fruta-pão.	63
Figura 13 - Curvas termogravimétrica dos amidos nativo (—) e reticulado (----) de fruta-pão.....	64
Figura 14 - Curvas termogravimétrica derivada dos amidos nativo (—) e reticulado (-- --) de fruta-pão.....	65
Figura 15 - Curva de Calorimetria Diferencial dos amidos nativo (—) e reticulado (----) de fruta-pão hidratados.....	66
Figura 16 - Curva de Calorimetria Diferencial dos amidos nativo (—) e reticulado de fruta-pão (----) (isento de hidratação no preparo da amostra).	68
Figura 17 - Espectro no Infravermelho do amido nativo de fruta-pão.	69
Figura 18 - Sobreposição dos Espectros no Infravermelho dos amidos nativo (—) e reticulado (—) de fruta-pão.	70
Figura 19 - Espectros no Infravermelho do amido nativo (—) e reticulado (----) de fruta-pão no número	71
Figura 20 - Microscopia Eletrônica do amido nativo de fruta-pão.....	71
Figura 21 - Microscopia Eletrônica do amido reticulado de fruta-pão.....	72

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Diferentes tipos de modificação do amido e técnicas de preparação.	32
Quadro 2-Algumas propriedades e aplicações dos amidos modificados.	35
Quadro 3 - Grau de substituição obtido por diferentes autores.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Atributos físico-químicos dos amidos nativo (AN) e reticulado (AR) de fruta-pão.	56
Tabela 2 - Atributos funcionais dos amidos nativo (AN) e reticulado (AR) de fruta-pão.	56
Tabela 3 - Transições de fases associadas à gelatinização dos amidos nativo e reticulado de fruta-pão.....	67

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	18
OBJETIVOS.....	20
Objetivo Geral.....	20
Objetivos Específicos	20
REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	21
Fruta-pão.....	21
Amido	23
Propriedades funcionais e térmicas de amido.....	28
Gelatinização.....	28
Retrogradação.....	29
Poder de intumescimento (PI) e Índice de solubilidade (IS).....	30
Capacidade de absorção de água (CAA) Capacidade de absorção de óleo (CAO)	30
Transparência da pasta	31
Propriedades térmicas	31
Amidos modificados	31
Amidos fosfatados	36
Técnicas de caracterização.....	39
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	39
Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (<i>Fourier Transform</i> <i>Infrared Spectroscopy - FT-IR</i>).....	40
Termogravimetria (TG).....	40
Calorimetria exploratória diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry-DSC</i>)...	41
Viscosimetria.....	42
Potencial Zeta e Índice de polidispersividade	42
MATERIAL E MÉTODOS.....	44
Extração do amido	44
Obtenção do amido modificado	46
Determinação de fósforo.....	49
Grau de substituição	50
Teor de amilose aparente	50
Teor de cinzas	51

Teor de lipídios	51
Claridade de pasta.....	51
Capacidade de absorção de água e óleo.....	52
Estabilidade ao congelamento e descongelamento.....	52
Poder de inchamento (PI) e Índice de solubilidade (IS)	52
Densidade absoluta	54
Potencial Zeta e Índice de Polidispersividade	54
Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Fourier-Transform Infrared pectroscopy - FT-IR)	54
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	55
Análise de calorimetria (Differential Scanning Calorimetry - DSC).....	55
Termogravimetria (TG)	55
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
CONCLUSÃO.....	74
REFERÊNCIAS	77

INTRODUÇÃO

O amido, ao contrário dos polímeros sintéticos é obtido a partir de fontes renováveis, sendo biossintetizado e estocado pelas plantas, compreendendo a reserva energética dos vegetais. É armazenado sob a forma de grânulos de tamanhos e formatos variáveis que apresentam um certo grau de organização molecular. (RICÒN; PADILLA, 2004; MALI *et al.*, 2010) O amido é encontrado em abundância na natureza e possui grande importância nos mais diversos setores industriais. Na indústria de alimentos, ele é utilizado como ingrediente, podendo, entre outras funções, facilitar o processamento, fornecer textura, servir como espessante, fornecer sólidos em suspensão ou proteger os alimentos durante o processamento. Na sua forma nativa, ou, processada, o amido pode originar produtos como amidos modificados, xaropes de glicose, maltose ou frutose e maltodextrinas, entre outros. (ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008)

Na forma nativa, os amidos têm aplicações limitadas pois apresenta faixa estreita de viscosidade, retrogradação em baixa temperatura e textura indesejável, sendo necessária a busca de alternativas para suprir essas limitações. Modifica-se então o amido para conferir propriedades peculiares, tais como solubilidade, textura, adesão e tolerância às temperaturas utilizadas nos processos industriais. (ADEBOWALE *et al.*, 2005; MBOUGUENG *et al.*, 2012; ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015) As modificações podem ser classificadas como químicas, físicas, enzimáticas, combinadas e genéticas. (ADEBOWALE *et al.*, 2005; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010)

Dentro das modificações químicas, a ligação cruzada é uma das mais importantes, conferindo ao amido uma estrutura macromolecular mais rígida no interior do grânulo reforçando pontes de hidrogênio naturais, retardando a absorção de água ou reduzindo a velocidade de absorção de água, intumescendo e reduzindo a sensibilidade do grânulo intumescido à ruptura. (NABESHIMA; EL-DASH, 2004)

As principais fontes comerciais de amido são cereais (milho, trigo, arroz), tubérculos (batata) e certas raízes (batata-doce, mandioca). No entanto, várias fontes potenciais, não convencionais, já foram relatadas. A fruta sem sementes de *Artocarpus altilis*, também conhecida como fruta-pão, pode ser uma das potenciais fontes alternativas de amido comercial, devido ao seu alto rendimento. (RICÒN; PADILLA, 2004)

A fruta-pão consiste em uma fruta grande, redonda e amilácea, nascida em árvore. A planta pertence à família Moraceae com cerca de 50 espécies. (RICÒN; PADILLA, 2004) É originária da região Indomalásia principalmente das ilhas de Java e Sumatra, e apresenta-se sob duas variedades características: apyrena, mais conhecida por fruta-pão sem sementes ou fruta-pão de massa, e a seminífera, com sementes ou fruta-pão de caroço. Sua utilização em inúmeras ilhas do Oceano constitui-se num recurso insubstituível na alimentação humana. Estes povos aplicam tecnologias próprias, embora rudimentares possibilitando a conservação desses frutos de uma colheita à outra e o armazenamento sob vários processos, tais como: fermentação, secagem ao sol, farinha, etc. No Brasil, em função da qualidade encontrada principalmente nas frutas sem sementes, houve em anos passados interesse pelo seu aproveitamento industrial, como fruta seca e farinha fina panificável, bem como também na extração de amido e um tipo de farinha granulada, semelhante à tradicional "sagu" (CALZAVARA, 1987).

OBJETIVOS

Objetivo Geral

Diante do exposto, objetivou-se, com o presente trabalho, extrair, modificar quimicamente e caracterizar o amido extraído de uma fonte não convencional, a fruta-pão visando sua aplicação como ingrediente na indústria de alimentos.

Objetivos Específicos

- Extrair e caracterizar o amido nativo da fruta-pão quanto a sua composição, morfologia e características físico-químicas, funcionais e térmicas;
- Modificar o amido da fruta-pão pelo método de reticulação;
- Caracterizar o amido modificado quanto a sua composição, morfologia e características físico-químicas, funcionais e térmicas.

REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

Fruta-pão

Originária da região Indomalásia principalmente das ilhas de Java e Sumatra, a fruta-pão é cultivada em todas as ilhas do arquipélago asiático e em várias regiões de todo o mundo e pertence à família Moráceas. Sua denominação é *Artocarpus altilis*, sendo um dos mais importantes frutos dos trópicos Malaios. (CALZAVARA, 1987)

Consiste em um sincarpo globoso, de conformação e peso variável podendo conter ou não sementes, daí a existência de duas variedades, a apyrena e a seminífera. A variedade apyrena é mais conhecida por fruta-pão sem semente ou fruta-pão de massa. Já a variedade seminífera é a fruta-pão com semente, cujo aspecto é muito semelhante ao da jaca. (CALZAVARA, 1987)

A fruta-pão em massa (apyrena) e com semente (seminífera) estão apresentadas na Figura 1.



Figura 1 - (A) *Artocarpus altilis* var. seminífera. (B) *Artocarpus altilis* var. apyrena.

FONTE: Fruta-pão: Uma... (2013).

No Brasil, a fruta-pão foi introduzida no século XIX no Pará onde aclimatou-se tão bem que se tornou praticamente espontânea. Apesar de fácil aclimação e de ser comum em toda região tropical úmida, não é dada grande importância em nosso País. Mesmo em número reduzido, também é encontrada no litoral dos Estados da Paraíba,

Pernambuco, Alagoas, Sergipe e Bahia, onde é bastante apreciada. Ela também é encontrada de São Paulo ao extremo Norte do Brasil, desenvolvendo-se melhor nas regiões baixas e chuvosas. (CALZAVARA, 1987) Os frutos da fruta-pão estão presentes durante a maior parte do ano, com picos de maior abundância no início da época chuvosa (janeiro a março) e no final da época de estiagem (agosto a outubro). (FALCÃO *et al.*, 2001)

Para consumo humano, ela é normalmente consumida cozida, fermentada, transformada em chips e em farinha panificável considerada um produto com grande potencial comercial. (RAGONE, 1997)

A fruta possui baixo custo, é altamente nutritiva, rica em carboidratos (26,6 g / 100 g), vitamina B1 (0,13 mg / 100 g), vitamina B2 (0,08 mg / 100 g), vitamina B3 (1,8 mg / 100 g), vitamina C (22,6 mg / 100 g), cálcio (48,3 mg / 100 g), fósforo (189 mg / 100 g), ferro (2,3 mg / 100 g), e gorduras (2,5 g / 100 g). (RAGONE, 1997) Pode ser utilizada como farinha panificável, sendo considerada uma boa fonte de amido, contendo cerca de 15,52 g / 100 g de peso fresco. (SIKARWAR *et al.*, 2014)

Além da aplicação direta como alimento, Pereira e colaboradores (2010) em seus estudos observaram possíveis efeitos prebióticos da farinha de fruta-pão elaborada. Acredita-se ainda que a fruta pão possua amido resistente em quantidade suficiente para produzir efeito prebiótico.

Nwokocha e Willians (2011) classificou o grau de cristalinidade do amido de fruta-pão como do tipo B. Nugent (2005) considera amidos com grau de cristalinidade tipo B como amidos AR2 e descreve que os grânulos de amido nativos AR2 são protegidos da digestão pela conformação ou estrutura do amido e são chamados amidos de alta-amilose. Para Walter, Silva e Emanuelli (2005), os grânulos dos tipos B e C tendem a ser mais resistentes à digestão enzimática. Possivelmente, o teor de amido resistente pode aumentar a depender da modificação aplicada, pois Nugent (2005) classifica amidos modificados quimicamente devido à ligação cruzada com reagentes químicos, éteres, ésteres, etc. como amidos AR4.

Em função da qualidade encontrada principalmente nas frutas sem sementes, houve em anos passados interesse pelo seu aproveitamento industrial, como fruta seca e farinha fina panificável, bem como também na extração de amido e um tipo de farinha granulada, semelhante à tradicional "sagu". Tal empreendimento, apesar das amostras, expostas no Rio de Janeiro e Paris, não surtiram o efeito desejado, devido à falta de tradição alimentar na utilização dos produtos. (CALZAVARA, 1987) Hoje, no Brasil, a

realidade que se encontra é outra, uma fruta subutilizada, desperdiçada em quintais de casas e feiras-livres.

O mercado de exportação da fruta-pão foi impulsionado na década de 80, liderado pelo Caribe, fornecendo para a Europa, Estados Unidos da América (EUA) (438,3 toneladas) e Canadá. Em 1985, 1025 toneladas foram importadas pelo Reino Unido. Dois anos depois, a demanda aumentou 10 vezes. Na década de 90, as exportações de fruta-pão representavam 10% das culturas totais não tradicionais das Ilhas de Barlavento alcançando 10.058 toneladas. Em 1994, O Caribe fornecia mais de 90% da fruta-pão para o Reino Unido. A Jamaica é um dos maiores exportadores de fruta-pão, especialmente para os Estados Unidos. Haiti, Porto Rico e República Dominicana também exportam para os EUA. A Maurícia é mais uma outra área de produção que produz e exporta frutas-pão para comércio. (RAGONE, 1997)

Em todo o mundo, o impacto econômico de um mercado global poderia ser fundamental para ajudar os países menos desenvolvidos a melhorar seu padrão de vida e renda per capita. Atualmente, as regiões onde a fruta-pão pode ser cultivada estão entre as regiões mais pobres do mundo. Além do que, a tendência desses países para importar grãos de países desenvolvidos como os Estados Unidos exacerbam o ciclo de pobreza. Ao desenvolver um mercado global para uma cultura sustentável, estas regiões reforçariam a suas posições na economia global, bem como melhorar a condições econômicas locais. (JONES *et al.*, 2011)

Amido

O amido é um polímero encontrado nos vegetais, desempenhado a função de reserva. Estruturalmente, o amido é constituído por partículas discretas, granuladas, cujo tamanho, forma, morfologia, composição e estrutura supramolecular variam de acordo com a fonte botânica. Os diâmetros dos grânulos podem variar de inferior a 1µm a mais do que 100µm e as formas podem ser esférica, ovoidal, angular ou bastante irregular. (BERTOLINI, 2010) Em suspensão aquosa, o grânulo de amido é birrefringente quando visto microscopicamente sob luz polarizada. (DERNADIN; SILVA, 2008) O fato desses grânulos serem insolúveis em água, à temperatura ambiente, e de serem facilmente extraídos torna-os únicos na natureza, com ampla possibilidade de utilização diretamente na dieta humana ou na indústria alimentícia. Este constituinte contribui

consideravelmente para as propriedades de textura de muitos alimentos e tem várias aplicações industriais, como espessante, estabilizante coloidal, gelificante, agente de volume, retentor de água e agente de viscosidade. (MENDES, BORA, RIBEIRO, 2012)

Os grânulos de amido são constituídos por dois homopolímeros de glicopirranose: amilose e amilopectina. (BERTOLINI, 2010) No grânulo de amido, as cadeias de amilose interagem por pontes de hidrogênio. Em solução, tais cadeias apresentam-se sob forma de hélice e é formada por unidades de D-glicose unidas por ligações α -glicosídicas α -D-(1 \rightarrow 4). Enquanto a amilopectina, polímero de ramificação, é formada por unidades de D-glicose unidas por ligações α -D-(1 \rightarrow 4) e segmentos contendo D-glicose em ramos com ligações do tipo α -D-(1 \rightarrow 6) (BERTOLINI, 2010). As proporções em que estas estruturas aparecem diferem entre as diversas fontes, entre variedades de uma mesma espécie e ainda, numa mesma variedade, de acordo com o grau de maturação da planta. (WALTER; SILVA; EMANUELLI, 2005)

Os grânulos de amido estão organizados em regiões cristalinas e amorfas, sendo a transição entre elas gradual. A região cristalina é constituída pelas cadeias laterais da amilopectina e pode ser caracterizada em três principais padrões de difrações de raios-X, os tipos A, B e C, enquanto que os pontos de ramificação e a amilose são os principais componentes das regiões amorfas. (PARKER, RING, 2001; SAJILATA, 2006)

O padrão de cristalinidade do tipo A, muito comum nos cereais, apresenta cadeias mais curtas de amilopectina contendo de 23 a 29 resíduos de glicose. A do tipo B consiste em maiores proporções de cadeias mais longas de amilopectina, de 30 a 44 resíduos de glicose. Este é o padrão usual de amidos em batata crua e algumas variedades de banana. Já o tipo C é uma combinação de tipo A e tipo B, que é típico de ervilhas e feijões. Uma forma adicional de perfil de difração ocorre em grânulos gelatinizados, onde a amilose pode complexar com iodo, dimetil sulfóxido, lipídeos ou álcoois que induzem a formação de hélices simples conhecidas como tipo – V. (SAJILATA, 2006)

Na figura 2 estão apresentadas difratogramas de raios-X do tipo A, B e C respectivamente.

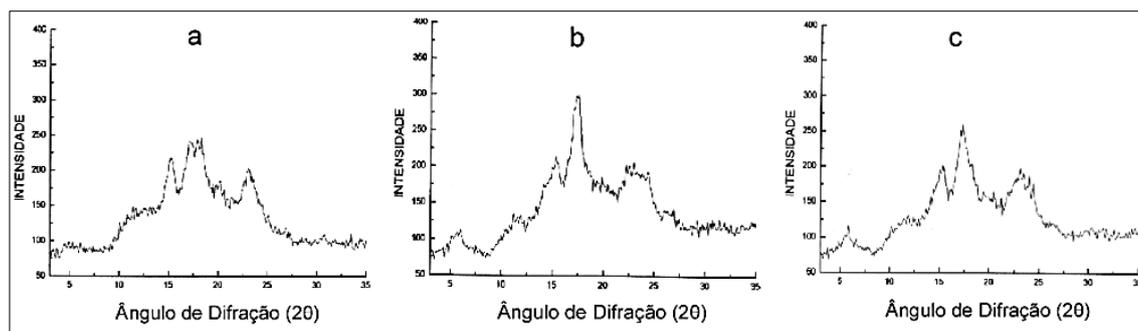


Figura 2 - Difratoograma de raios-X. (a) amido de milho: Tipo A; (b) amido de banana *Musa AAA-Nanicão*: Tipo B; (c) amido de banana *Musa AAB-Terra*: Tipo C.

FONTE: Freitas e Tavares (2005).

O teor de amilose nos grânulos de amido varia de acordo com a fonte vegetal de origem, mas, geralmente, encontra-se no intervalo de 20-30% em amidos normais de cereais. O amido de milho contém entre 25-28% de amilose, enquanto o de mandioca possui apenas 17%. Algumas variedades de milho, cevada e arroz são chamadas pelo termo ceroso (“waxy”), constituídas totalmente por amilopectina, enquanto os amidos que possuem teores de amilose acima de 50% são denominados de high-amilose. Estes amidos, por apresentarem diferentes teores de amilose, possuem propriedades funcionais distintas. (WEBER; COLLARES-QUEIROZ, CHANG, 2009) Os grânulos de amido nativos contêm entre 15% e 45% de material cristalino. (DERNADIN; SILVA, 2009)

A estrutura molecular da amilose e da amilopectina, bem como a representação do grânulo de amido estão exibidos nas figuras 3 e 4, respectivamente.

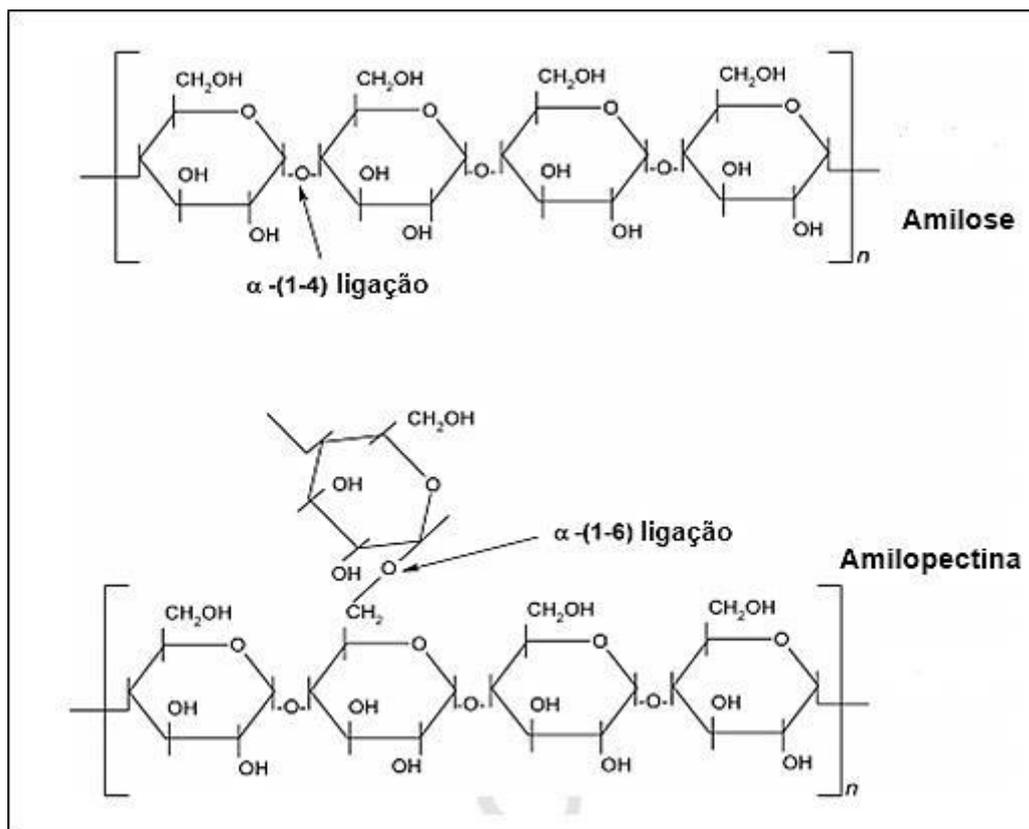


Figura 3 - Estrutura molecular da amilose e da amilopectina.

FONTE: adaptado de Visakh *et al.* (2012)

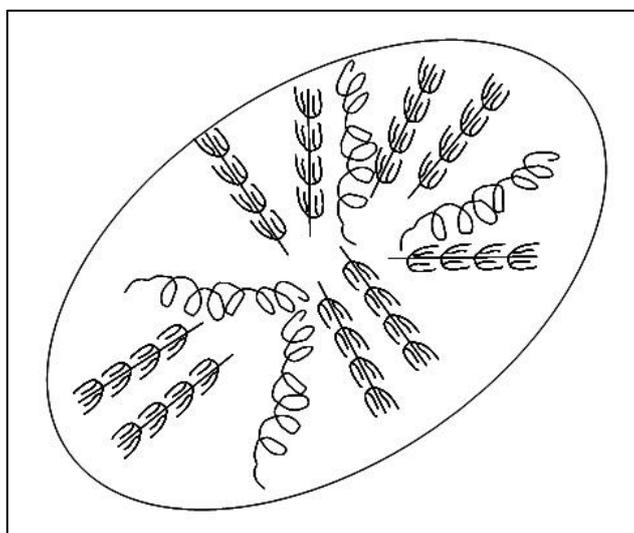


Figura 4 - Grânulo de amido.

FONTE: Starch (2006).

O amido possui baixo custo de produção e vem sendo amplamente utilizado nas indústrias de alimentos, papel, têxtil e farmacêutica. (YANG *et al.*, 2006) O interesse por esse biopolímero é devido a diversos fatores, pois é abundante na natureza,

disponível em todo o mundo, pode ser encontrado em diversas fontes botânicas, são biodegradáveis e têm custo baixo. (MALI *et al*, 2010)

Derivados de amido são utilizados em produtos alimentares como espessantes, agentes gelificantes e agentes de encapsulação, no fabrico de papel, de têxteis e fibras de vidros. Vários produtos de amido são utilizados para controlar a perda de petróleo e gás durante a perfuração subterrânea. Os amidos modificados também são utilizados na formação de comprimidos e formulações cosméticas. (CHIU; SOLAREK, 2009)

Por ser um material biodegradável, comestível, independente de recursos fósseis renováveis, e amplamente disponível, o amido é conhecido como material verde. Devido à crescente demanda por materiais biodegradáveis, espera-se que o amido seja usado em filmes plásticos, laminados e fibras compostas naturais. (MOLAVI *et al*, 2015)

O amido e os produtos de amido são utilizados também na elaboração de adesivos e papéis, como floculantes no processo de purificação de água potável, plastificante para mistura de cimento e argamassa, aglutinantes para placas de gesso e de fibras de vidro, auxiliar durante a separação de elementos valiosos em suspensões aquosas na mineração, entre outros. (KRAAK, 1993)

A possibilidade da utilização de novos amidos, como materiais renováveis para aplicação comercial pode proporcionar uma redução de custos da matéria-prima em indústrias. Existe pouca informação sobre as características e aplicabilidade de fontes não convencionais de amido. Assim, é necessário que esses amidos sejam estudados para obter e relatar seus parâmetros estruturais, informações que são necessárias para ganhar competitividade em uma indústria de escala internacional. (SANTANA; MEIRELES, 2014)

As diversidades funcionais inerentes dos amidos extraídos de diferentes fontes biológicas contribuem para a gama de aplicações. No entanto, pouca informação está disponível sobre a estrutura, propriedades e aplicabilidade prática de fontes não convencionais de amido. (FALADE; OKAFOR, 2013; SANTANA; MEIRELES, 2014)

O amido representa uma fração significativa dos constituintes das plantas, nos cereais, por exemplo: milho, trigo, arroz, aveia, cevada, pode conter de 60% a 80% deste carboidrato, nas leguminosas: grão de bico, feijão, ervilha, de 25% a 50%, nos tubérculos: batata, mandioca, araruta, de 60% a 90% e também em alguns frutos verdes ou imaturos, tais como banana e manga podendo conter até 70% do peso seco. (TORRE-GUTIÉRREZ *et al.*, 2008)

Para Albano *et al.* (2014), várias fontes de amidos não convencionais precisam ser investigadas pois existe um grande interesse em amidos com propriedades tecnológicas interessantes para produção de alimentos visando a substituição dos amidos quimicamente modificados. Muitas vezes, os amidos de fontes não convencionais são ignorados ou desperdiçados durante o isolamento e separação de moléculas bioativas de interesse imediato. (YUAN *et al.*, 2007)

Para Ellis *et al.* (1998), a demanda por amido é satisfeita por uma gama restrita de culturas, sendo as mais importantes a batata, o milho, o trigo e a tapioca, embora Mali *et al.* (2010) afirmam que dentre outras fontes promissoras para a obtenção de amido estão os tubérculos de inhame (*Dioscorea alata*) e os grãos de aveia (*Avena sativa*). Nesse contexto, Rincon e Padilla (2004) acredita que uma das potentes fontes alternativas de amido comercial pode ser a fruta-pão sem sementes, devido ao seu alto rendimento.

Propriedades funcionais e térmicas de amido

Gelatinização

O inchamento dos grânulos e a solubilização da amilose e amilopectina induzem a gradual perda da integridade granular com a geração de uma pasta viscosa. (ZAVAREZE *et al.*, 2009)

A gelatinização é um processo de transformação do amido granular em uma pasta viscoelástica. (SOUZA; ANDRADE, 2000) Durante o aquecimento de dispersões de amido em presença de excesso de água, inicialmente ocorre o inchamento de seus grânulos até temperaturas nas quais ocorre o rompimento dos grânulos, resultando em uma perda de organização molecular e, conseqüentemente, na perda de sua cristalinidade levando à solubilização do amido e ao aumento da viscosidade, resultando em mudanças irreversíveis, verificadas pela perda de birrefringência. (BERTOLINI, 2010) A temperatura na qual ocorre este tipo de transformação é chamada de temperatura de gelatinização. Por outro lado, quando o amido é aquecido em presença de pequenas quantidades de água, o fenômeno que indica o rompimento de seus grânulos é conhecido como fusão cristalina. (SOUZA; ANDRADE, 2000)

A entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) é a energia necessária para o rompimento das ligações de hidrogênio. (TESTER; KARKALAS; QI, 2004). Quando a temperatura do amido atinge 60 - 70 °C, os grânulos insolúveis são destruídos pela energia fornecida.

A entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) dá uma medida total da qualidade e da quantidade de cristalinidade e é um indicador da perda da ordem molecular dentro do grânulo. (SINGH *et al.*, 2003)

De acordo o estudo realizado por Ricon e Padilla (2004) a temperatura de gelatinização de 6,0 g / 100 g do amido de fruta-pão, é 73,3 °C superior ao encontrado por Souza e Andrade (2000) para o amido de milho (70 °C) enquanto Nwokocha (2011) em um de seus estudos encontrou uma temperatura de gelatinização para o amido de inhame de 67,2 °C, ligeiramente mais elevada do que a de amido de fruta-pão (66,41 °C).

A gelatinização do amido depende da temperatura e da quantidade de água disponível para a transição de fase e provavelmente, quanto mais fácil a hidratação mais rápida a gelatinização. (BUTARELO *et al.*, 2004) A gelatinização é também influenciada pelo tamanho do grânulo de amido, pois quanto maior o grânulo, maior seu poder de hidratação; por outro lado, pequenos grânulos são mais resistentes à ruptura e à perda de ordem molecular. (RICON E PADILLA, 2004)

Retrogradação

Após o aquecimento seguido da gelatinização, na fase de arrefecimento, o amido sofre retrogradação em que as cadeias de amilose e amilopectina tendem a se reassociar em uma estrutura ordenada. É seguido pela alteração na viscosidade e efeitos como precipitação, gelificação e opacidade (BERTOLINI, 2010). Durante este processo, uma forte interação das cadeias de amilose resulta na sinérese, ou seja, na expulsão da água. (DERNADIN; SILVA, 2009)

A retrogradação da amilose é conhecida como um processo que leva apenas algumas horas, devido à sua estrutura, o que facilita uma reassociação mais rápida, enquanto a retrogradação da amilopectina, desenvolve durante um período de vários dias. (LAWAL, 2004) Amidos com alto teor de amilose possuem maior disposição à retrogradação pela maior facilidade dessa molécula em se reassociar com o resfriamento da pasta. (OLIVEIRA *et al.*, 2009)

A tendência à retrogradação pode ser minimizada através de modificações químicas a introdução de grupos iônicos, como fosfatos, ou hidrofóbicos, como acetil ou propionil, nas unidades de glicose impedem a associação de moléculas de amido inibindo retrogradação a introdução de ligações cruzadas nestes amidos minimiza esta característica e viabiliza sua utilização em alimentos assim é possível, através de modificações químicas, moldar amido de modo a se obter propriedades tecnológicas desejáveis. (GERMANI, 2008)

Poder de intumescimento (PI) e Índice de solubilidade (IS)

O amido é consideravelmente insolúvel em água a temperatura ambiente. À medida que os grânulos dispersos em água são aquecidos, as ligações entre amiloses e amilopectinas são enfraquecidas, permitindo a entrada da água no seu interior, intumescendo e solubilizando algumas moléculas. Este processo é irreversível e pode levar a ruptura dos grânulos. (CEREDA, 2001)

O poder de intumescimento (PI) é uma propriedade que compara a massa do grânulo intumescido, em uma dada temperatura, à massa do grânulo seco. Já o índice de solubilidade (IS) refere-se à massa de amido que foi solubilizado em uma determinada temperatura, em relação à massa do amido seco. (CEREDA, 2001)

Capacidade de absorção de água (CAA) Capacidade de absorção de óleo (CAO)

A capacidade de absorção de água está relacionada com a viscosidade de pasta a frio porque somente os grânulos de amido danificados absorvem água à temperatura ambiente e incham, resultando num incremento da viscosidade. (CARVALHO; ASCHERI; CAL-VIDAL, 2002) As capacidades de absorver e reter água e óleo podem melhorar a textura e retenção de sabor, no entanto a avaliação desses atributos podem ajudar a reduzir perdas por umidade dos produtos. (MASSOLA; BIANCHINI, 2017)

Um estudo feito por Mohamed *et al.*, (1998), mostrou que a absorção de óleo aumenta linearmente com o teor de amilopectina no amido. Além disso, o teor de amilose mostrou aumentar a interação entre os polissacarídeos e uma redução na absorção de óleo.

Transparência da pasta

A presença de cadeias relativamente curtas de amilose e amilopectina adiciona opacidade a suspensões de amido e alimentos contendo amido. Em produtos como pudins, essa opacidade não é uma desvantagem; no entanto, as geléias requerem suspensões de amido com alta clareza. A claridade da pasta é comumente determinada pelo percentual de transmitância de uma solução diluída de amido (1% p / p) a um comprimento de onda de 650 nm. Das propriedades afetadas pela modificação de reticulação incluem a clareza da pasta uma vez que está ligada à redução da claridade da pasta. (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015)

Propriedades térmicas

O conhecimento das propriedades térmicas pode levar à melhora de processos de moldagem, transporte, conservação e até melhorar as aplicações de determinados materiais. Quanto à decomposição é importante saber quais são os produtos voláteis e resíduos gerados em relação à sua ação biológica ou ambiental. Quando uma amostra é aquecida, podem ocorrer mudanças físicas ou químicas em sua estrutura, dependendo se o calor é menor ou maior que as energias de suas ligações, respectivamente. A decomposição do amido é mensurada pela termogravimetria (TG), por outro lado, a desidratação e oxidação são obtidas pela derivada da termogravimetria (DTG). As diferenças de energia (mudança de fase, reações) e capacidade de calor são obtidas pela análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). (DENARI; CAVALHEIRO, 2012)

Amidos modificados

A maioria dos amidos nativos são limitados na sua aplicação direta porque são instáveis em relação às mudanças de temperatura, pH e forças de cisalhamento. Os amidos nativos mostram uma forte tendência para a decomposição e retrogradação. Além disso, alguns grânulos de amido são inertes, insolúveis em água à temperatura ambiente, altamente resistentes à hidrólise enzimática e, conseqüentemente, sem

propriedades funcionais. . Modifica-se o amido para desenvolver propriedades específicas, que atendam aos requisitos de processamento (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015). As modificações podem ser química, física, genética, enzimática ou uma combinação entre elas (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

O mercado de amidos vem crescendo e se aperfeiçoando nos últimos anos, levando à busca de produtos com características específicas que atendam às exigências da indústria. A produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo desenvolvida há algum tempo com o objetivo de superar uma ou mais limitações dos amidos nativos, e assim, aumentar a utilidade deste polímero nas aplicações industriais (SILVA et al., 2006)

Hirsch e Kokini (2002) reportam que as propriedades químicas e funcionais obtidas com a modificação do amido dependem da fonte botânica, das condições reacionais (concentração de reagente, tempo de reação, pH) e da distribuição do substituinte na molécula de amido.

Os amidos quimicamente modificados podem ser conseguidos de diferentes formas, tais como a hidrólise ácida, oxidação, eterificação, esterificação e *Crosslinking* (reticulação) (JAYAKODY; HOOVER, 2002).

O Quadro 1 mostra as diversas formas de modificação do amido e suas técnicas de preparação e o Quadro 2 apresenta algumas propriedades e aplicações dos amidos modificados.

Quadro 1- Diferentes tipos de modificação do amido e técnicas de preparação.

Modificação	Tipos	Preparação
Física	Tratamento por calor e umidade	Tratamento de calor-umidade: aquecimento de amido a uma temperatura acima do seu ponto de gelatinização com umidade insuficiente para causar gelatinização. Recozimento: aquecimento de uma pasta de amido granular a uma temperatura inferior ao seu ponto de gelatinização por prolongados períodos de tempo.
	Pré-gelatinização	Inchamento instantâneo em frio-água preparados por secagem em tambor,

		Cozedura por pulverização, extrusão. Processamento baseado em solvente
Enzimática (por conversão)	Hidrólise parcial enzimática	O tratamento numa solução aquosa a uma temperatura inferior ao ponto de gelatinização com um ou mais enzimas amilolíticas de grau alimentício.
Química (por conversão)	Hidrólise parcial ácida	Tratamento com ácido clorídrico, ácido ortofosfórico ou ácido sulfúrico.
	Tratamento alcalino	Tratamento com hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio.
	Oxidação/branqueamento	Tratamento com ácido peracético e / ou peróxido de hidrogénio, ou hipoclorito de sódio ou clorito de sódio ou dióxido de enxofre, ou permanganato de potássio ou persulfato de amónio.
	Piroconversão (dextrinização)	Pirodextrinas: Preparadas por cozimento a seco de amido acidificado
Química (por derivatização)	Eterificação	Hidroxiopropil amido: eterificação com óxido de propileno
	Esterificação	Acetato de amido: esterificação com anidrido acético ou acetato de vinilo. Adipato de distar acetilado: esterificação com anidrido acético e anidrido adípico. Amido octenilsuccinato de sódio: esterificação por anidrido octenilsuccínico.
	Reticulação	Monoamido fosfato: reticulação com ácido ortofosfórico ou ortofosfato de sódio ou potássio, ou tripolifosfato de sódio. Fosfato de diamido: esterificação com

		trimetafosfato de sódio ou oxiclureto de fósforo Fosfatado de diamido fosfato: Combinação de tratamentos para fosfato monoamido e diamido fosfato.
	Dupla modificação	Fosfato de diamido acetilado: esterificação por trimetafosfato de sódio ou oxiclureto de fósforo combinado com esterificação por anidrido acético ou acetato de vinilo. Fosfato de hidroxipropil-diamido: esterificação por trimetafosfato de sódio ou oxiclureto de fósforo combinado com esterificação por óxido de propileno.

SINGH, KAUR, MCCARTH, 2007.

Dentre as modificações químicas, a derivatização do amido pode ser classificada em quatro tipos: eterificação, esterificação, reticulação e dupla modificação. A reticulação resulta nos produtos: a) fosfato monoamido (amido fosfatado monoéster) quando se utiliza ácido orto-fosfórico ou ortofosfato de sódio ou potássio, ou tripolifosfato de sódio como agente reticulante, b) fosfato de diamido (amido fosfatado diéster) quando se utiliza o trimetafosfato de sódio ou oxiclureto de fósforo e, c) fosfato de diamido fosfatado que utiliza uma combinação dos tratamentos para fosfato mono e diamido (SINGH, KAUR, MCCARTH, 2007; RATNAYAKE; JACKSON, 2008; SOARES *et al.*, 2013).

A reticulação é uma abordagem comum para melhorar o desempenho do amido para várias aplicações. (REDDY; YANG, 2010) Contudo, modificações com conversão, substituição e ligações cruzadas podem dificultar a digestão por bloquear o acesso das enzimas e formar ligações atípicas (POLESI, 2011).

O amido reticulado pode ser usado como agente espessante e de textura, melhorando a viscosidade em sopas, molhos, panificados e lácteos (SINGH; KAUR; MCCARTHY, 2007; CÂNDIDO E CAMPOS 1996), bem como substitutos de gordura

em produtos alimentícios. Além disso, segundo Petersen e colaboradores (1999) podem melhorar a resistência mecânica de filmes para aplicação em embalagens.

Quadro 2-Algumas propriedades e aplicações dos amidos modificados.

Tipo	Propriedades	Aplicações
Pre-gelatinização	Dispersabilidade em água fria.	Útil em alimentos instantâneos.
Ácido parcial ou hidrólise enzimática	Os polímeros de peso molecular reduzido apresentam viscosidade, aumento da retrogradação e retrocesso.	Útil em confeitaria, massas e revestimentos alimentares.
Oxidação/branqueamento	Baixa viscosidade, alta clareza e estabilidade de baixa temperatura.	Usado em massas e panificação para revestir vários alimentos. Em confeitaria, como ligantes e formadores de película, em Laticínios como texturizadores.
Piroconversão/dextrinização	Solubilidade baixa a alta, dependendo da conversão, baixa viscosidade, elevado teor de açúcares redutores.	Usado como materiais de revestimento para vários alimentos (filmes) Como substitutos de gordura em produtos de panificação e laticínios.
Eterificação	Maior clareza da pasta de amido, maior viscosidade, redução da sinérese e estabilidade congelamento-descongelamento.	Usado na escala larga de aplicações do alimento tais como molhos, recheios de torta de frutas e pudins.
Esterificação	Menor temperatura de gelatinização e retrogradação, menor tendência para formar géis e maior clareza de pasta.	Utilizado em alimentos refrigerados e congelados, como emulsão, estabilizadores e para encapsulamento.
Reticulação	Maior estabilidade dos grânulos em relação ao inchaço, temperatura, cisalhamento elevado e condições ácidas.	Usado como viscosificadores e texturizantes em sopas, molhos, padaria e produtos lácteos.
Dupla modificação	Estabilidade contra degradação ácida, térmica e mecânica e retrogradação retardada durante o armazenamento.	Usado em alimentos enlatados, alimentos refrigerados e congelados, salada, molhos e pudins.

SINGH, KAUR, MCCARTH, 2007.

Amidos fosfatados

Os amidos fosfatados têm sido agrupados em duas classes: amido fosfatado monoéster e amido fosfatado diéster ou intercruzados/reticulados (SITOHY *et al.*, 2000).

Os agentes reticulantes, utilizados na modificação do amido, provocam o aparecimento de ligações covalentes tipo éster e éter entre as moléculas de amilose e amilopectina aumentando a temperatura de gelatinização deixando os géis mais estáveis, mesmo na presença de ácido e agitação mais severa. (HIRSCH, KOKINI, 2002)

Os monoamidos fosfatos (monoéster sódio fosfato de amido) são preparados por impregnação e reação com grânulos de amido com soluções de tripolifosfato de sódio e orto-fosfato monossódico. As pastas de monoamidos fosfatos são claras, estáveis e apresentam texturas coesivas. A viscosidade pode ser controlada pela concentração de reagentes, tempo, temperatura e pH. Ao se aumentar o GS (grau de substituição) abaixa-se a temperatura de gelatinização e os grânulos incham em água fria a um DS de 0,07. São bons estabilizadores de emulsão e produzem pastas estáveis ao congelamento e descongelamento. (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010)

Os ésteres de diamido fosfato são obtidos através da reação numa suspensão alcalina tanto com cloreto de fosforila (POCl_3) como com trimetafosfato de sódio (STMP). As ligações cruzadas resultantes reforçam os grânulos e reduzem o grau de inchaço do amido e subsequentemente sua desintegração, apresentando resistência contra temperaturas elevadas, baixo pH e cisalhamento. Uma pequena quantidade de ligações cruzadas é suficiente para produzir efeitos consideráveis na pasta de amido. Os grânulos incham na proporção inversa ao GS. Um tratamento com 0,025% de STMP reduz muito o grau de inchaço, aumenta basicamente a estabilidade da pasta e muda radicalmente as características texturais. (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010)

A quantidade de fonte requerida para preparar a dupla modificação no amido (com propriedades desejáveis) varia com a origem do amido, o tipo de reagente, a eficiência da reação de reticulação, do grau de substituição requerido e a extensão específica das propriedades finais do amido modificado (WATTANCHANT *et al.*, 2003).

No intercruzamento as ligações intra e intermoleculares entre as cadeias de amilose e amilopectina são formadas aleatoriamente, estabilizando e fortalecendo os

grânulos. Neste processo, formam-se tanto ligações éter, quanto ligações éster intermoleculares entre grupamentos hidroxila das cadeias poliméricas estabilizando e aumentando seu volume proporcionando alta resistência à agitação e ao calor (ACQUARONE, RAO, 2003). Devido à estabilidade proporcionada pelas ligações éter e éster, o grânulo absorve maior quantidade de água sem se romper e, portanto, apresenta elevada viscosidade sem quedas bruscas (CHATAKANONDA, VARAVINIT, CHINACHOTI, 2000). Com o uso do amido inter cruzado é possível obter o intumescimento do grânulo e conseqüentemente o controle das propriedades reológicas de produtos alimentares à base desse amido (NAYOUF, LOISEL, DOUBLIER, 2003).

O inter cruzamento não apenas altera as propriedades físicas, mas também as transições térmicas, diminuem a retrogradação e aumenta a temperatura de gelatinização, fenômenos ligados à redução da mobilidade das cadeias amorfas no grânulo do amido como resultado das ligações intermoleculares formadas (MORIKAWA, NISHINARI, 2000).

Liu, Ramsden, Corke, (1999) ao compararem as propriedades dos amidos nativo e modificado (fosfatação) de arroz, observaram mudanças como aumento na estabilidade ao cisalhamento, diminuição do poder de intumescimento e solubilidade, picos de viscosidade sem quedas evidenciadas através do Rapid Viscosity Analyser (RVA), aumento da temperatura de gelatinização além da redução do fenômeno de retrogradação.

O amido fosfatado diéster é geralmente obtido por tratamento do grânulo do amido com reagentes multifuncionais, como trimetafosfato de sódio, fosfato monossódico, tripolifosfato de sódio, epiclorigrina, oxicloreto de fósforo, mistura de ácido adípico e anidrido acético, que são os principais agentes usados para se obter amidos inter cruzados de grau alimentício (WATTANCHANT *et al.*, 2003).

A fosfatação é um método simples, de baixo custo e de eficientes resultados. As características dos amidos fosfatados estão diretamente relacionadas com o grau de substituição (grupos fosfatos adicionados) das cadeias de amilose e amiloectina, sendo o binômio tempo-temperatura fator decisivo para a modificação química apropriada. A esterificação do amido na presença de fosfato pode ocorrer em qualquer hidroxila e o éster PO_4 quimicamente ligado está na forma dibásica (CRUZ, EL DASH, 1984).

O grau de substituição (GS) indica o número médio de substituinte por unidade de anidro glicose no amido. A quantidade de fósforo incluído no amido fosfatado

depende do efeito sinérgico do tempo de reação e da concentração de reticulante (PEREIRA; ASCHERI, 2011; MILADINOV; HANNA, 2000). Para SITOHY *et al.* (2000), fatores tais como a concentração de reagente, o tempo de reação, dentre outros, irão determinar o número de grupos fosfato incorporados a molécula de amido.

O trimetafosfato de sódio (STMP) é um reticulante efetivo para o amido, possui baixa toxicidade e não há relatos sobre efeitos tóxicos sobre os humanos (WOO; SEIB, 1997). Nos Estados Unidos, o STMP pode ser usado legalmente para reticular os amidos aplicados em produtos alimentícios. Outro fator interessante neste reticulante está no fato do mesmo não reagir com grupos carboxílicos, o que os deixa livres para outras possíveis modificações (DULONG *et al.*, 2004).

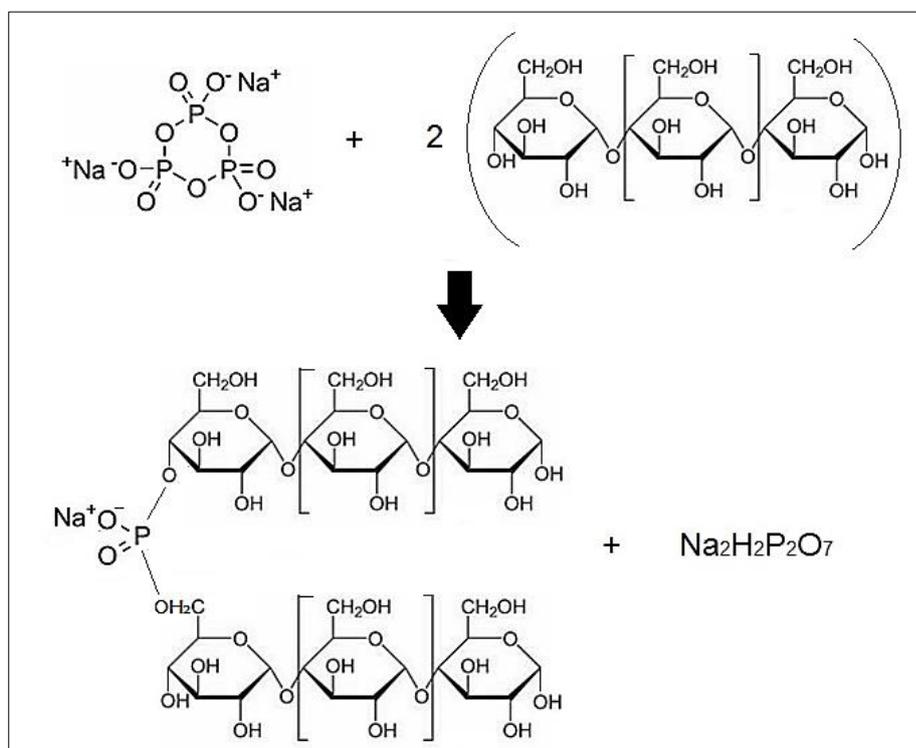


Figura 5 - Reação de reticulação do amido com Trimetafosfato de sódio (STMP).

FONTE: adaptado de Anulab (2017) e The Biochemistry questions (2017).

O tripolifosfato de sódio (STPP) possui grande aceitação nos processos de fosfatação de amido por ser um sal relativamente barato, pela facilidade de execução do processo e pela produção de pastas com boa claridade (LIM, SEIB, 1993).

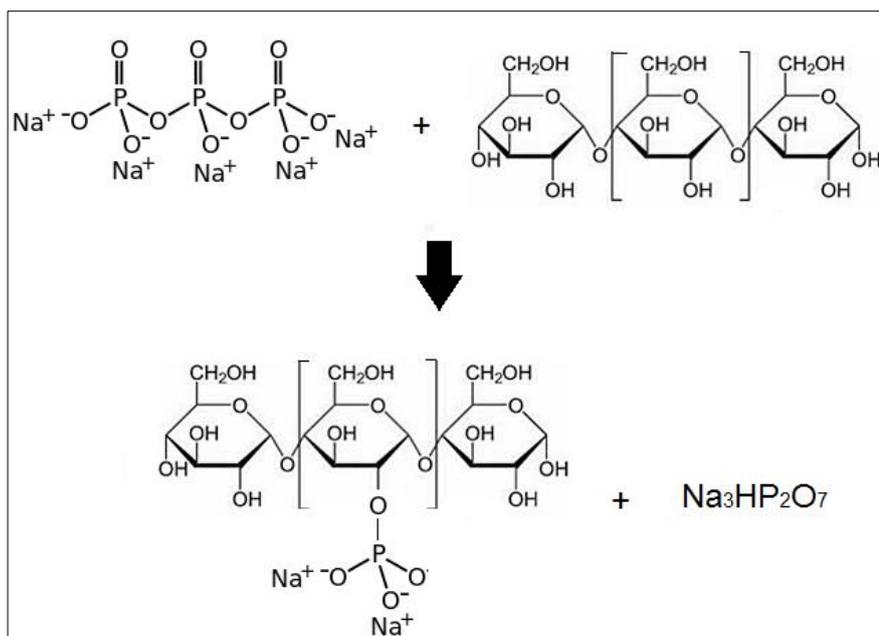


Figura 6 - Fosfatação do amido com Tripolifosfato de sódio (STPP).

FONTE: adaptado de Wikiwand (2017) The Biochemistry questions (2017).

Após o processo de fosfatação, os sais de fósforo que não se ligam em sua totalidade ao amido devem ser removidos, pois sua presença restringiria o uso do amido modificado. De acordo com Food and Drug Administration (FDA) quando STMP é utilizado o conteúdo de fósforo, no amido modificado, não pode exceder 0,04%, porém, quando o amido é modificado com uma mistura de STMP/ STPP o nível permitido de fósforo é dez vezes maior (0,4%) (FDA, 2016). No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelece que o teor de fósforo, no amido, não pode exceder a 4% (m/m). (BRASIL, 1995)

Técnicas de caracterização

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia eletrônica de varredura possibilita a caracterização da morfologia do material por meio da obtenção de imagem com aparência tridimensional das amostras, além da composição química e determinação da estrutura atômica, tanto de metais, cerâmicas e polímeros como de espécies biológicas. A utilização da microscopia eletrônica de varredura depende do objetivo de cada observação. A MEV permite observações diretas das estruturas poliméricas sendo a principal vantagem o método

simples de preparação na maioria dos casos. A possibilidade de caracterização da microestrutura pode ser realizada em uma escala de dimensões variando de alguns milímetros a frações nanométricas. (DEDAVID, 2007)

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FT-IR*)

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma das ferramentas de caracterização de materiais poliméricos mais utilizados. Ela fornece indicações de forças inter-atômicas devido à presença de interações moleculares que baseia-se na observação da frequência (análise qualitativa identificando o tipo de ligação química) e intensidade (análise quantitativa medindo a concentração da ligação química) de radiação infravermelha absorvida quando um feixe desta radiação atravessa a amostra. Para que uma molécula absorva a radiação no infravermelho, é necessário que ocorra uma alteração no momento dipolar da molécula, devido aos seus movimentos de deformações axiais e angulares. A incidência de radiação infravermelha na molécula é na mesma frequência da vibração de uma de suas ligações o que aumentará a amplitude dessa vibração, absorvendo parte da energia incidente, reduzindo a intensidade da radiação transmitida, gerando um espectro de infravermelho característico do material em análise. (CANEVAROLO JR.; SEBASTIÃO, 2002)

Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é uma técnica termoanalítica que acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo ou temperatura. Já a Termogravimetria Derivada (DTG), nada mais é do que um arranjo matemático, no qual a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo. Em outras palavras, a DTG é a primeira derivada da termogravimetria. (DENARI e CAVALHEIRO, 2012). A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. O modo mais comum de operação na análise de sistemas poliméricos é o programa de aquecimento, a velocidades na faixa de 5 a 10 °C/min. O resultado da análise, em geral é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abcissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e

a ordenada, o percentual em massa perdido ou ganho. Ao sofrer degradação o material perde massa sob forma de produtos voláteis, e o sensor vai registrando a perda de massa que é ilustrada pela curva. Essa técnica pode ser usada simplesmente para determinar a temperatura de decomposição de diversos polímeros. Ou ainda para realizar estudos específicos, por exemplo, de estabilidade de polímeros contendo algum componente: se aumento do componente na molécula aumenta ou diminui a estabilidade do material. (LUCAS *et al.*, 2001)

Calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry-DSC*)

As análises de Calorimetria exploratória diferencial (DSC), quando aplicadas ao amido, fornecem medidas quantitativas do fluxo de calor associado à gelatinização. (HORNUNG *et al.* 2014)

A DSC é uma técnica de caracterização de materiais na qual são medidas diferenças de fluxo de calor em uma amostra e em um material de referência, enquanto ambos são submetidos a um aquecimento ou resfriamento controlado onde registra-se a diferença em fluxo de calor entre a amostra e a referência, enquanto a temperatura da amostra é aumentada ou diminuída linearmente. No equipamento, a energia dirigida aos aquecedores é ajustada continuamente em resposta aos efeitos térmicos da amostra, mantendo assim amostra e referência à mesma temperatura. Assim, a área do pico fornece a medida exata da energia elétrica necessária para manter ambas à mesma temperatura, independentemente das constantes térmicas do instrumento ou mudanças no comportamento térmico da amostra. As principais aplicações da técnica de DSC são medidas: temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão cristalina (I_m), cristalização (T_c), etc., em homopolímeros, copolímeros, blendas, compósitos, etc. Medidas de características térmicas do material como: entalpia de fusão (ΔH_f), grau de cristalinidade (%C), calor específico, cinética de cristalização, transições de fase, etc. (CANEVAROLO JR., 2002)

Numa curva de DSC, quando ocorre um processo de absorção de calor, endotérmico, surge um pico positivo (já que o aquecedor da amostra deve dissipar calor para manter a temperatura igual à referência), enquanto no processo de emissão de calor, exotérmico, o pico é negativo. (BERNAL *et al.*, 2002)

A T_g é um valor referente a uma faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico, permite que as cadeias da fase amorfa adquiram mobilidade. (SCHLEMMER; SALES, 2010). A cristalização é quando existe a forte tendência de formação de pontes de hidrogênio entre moléculas adjacentes. A associação das moléculas do amido propicia o desenvolvimento de uma rede tridimensional mantida coesa pelas áreas cristalinas. Esta rede é formada por grânulos de amido parcialmente inchados e componentes do amido em solução. (SILVA *et al.*, 2008) A fusão cristalina, ocorre quando as cadeias poliméricas saem de sua estrutura cristalina se tornando um líquido sem ordem estabelecida. (POLÍMEROS:..., 2017)

Viscosimetria

Através da análise de propriedades de pasta de amido utilizando o equipamento *Rapid Viscosity Analyser* (RVA) é possível obter curvas de viscosidade aparente para uma suspensão de amido submetido à agitação, aquecimento e resfriamento, a uma taxa constante de temperatura. A partir das curvas de viscosidade aparente podem se obter informações sobre a temperatura de início de formação de pasta, a resistência dos grânulos inchados à ação mecânica, a viscosidade máxima e a temperatura em que ela ocorre, assim como a influência do resfriamento sobre a viscosidade. (HECK *et al.*, 2011)

Potencial Zeta e Índice de polidispersividade

O potencial zeta é determinado pela medida da mobilidade das partículas coloidais através de uma célula, visto através de um microscópio.. A interação entre as forças de repulsão de origem elétrica e de atração de van der Waals, entre partículas que se movem continuamente o que contribui para a estabilidade do sistema. A energia potencial de repulsão é conhecida como o trabalho necessário para a aproximação de duas partículas coloidais semelhantes, partindo-se de uma distância infinita, e é tanto maior quanto menor a distância entre as mesmas. Quando a força iônica é pequena, a energia resultante é de repulsão e atinge um valor máximo, denominado de barreira de energia, a uma distância próxima àquela em que se tem o plano de cisalhamento. Por isso, o potencial zeta pode fornecer informações sobre o grau de estabilidade de um sistema coloidal. Já quando a força iônica é grande, a energia resultante pode ser

reduzida a ponto de eliminar a barreira de energia, de modo que as partículas podem se aproximar sem que haja repulsão entre elas. (WIMMER, 2007)

O índice de polidispersividade corresponde à medida do grau de dispersão da massa molecular do polímero ou mistura polimérica e compreende a razão entre a massa molecular ponderal média dividida pela massa molecular numérica média. (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001)

MATERIAL E MÉTODOS

Materiais

A fruta-pão utilizada nesse experimento foi obtida, em um único lote, no Centro de Abastecimento de Feira de Santana, proveniente da região do Recôncavo Baiano. Os reagentes utilizados foram: etanol, trimetafosfato de sódio, tripolifosfato de sódio, sulfato de sódio, hidróxido de sódio, ácido clorídrico, ácido nítrico, molibdato de vanadato de amônio, fosfato de potássio monobásico P.A. anidro (Diácido), iodeto de potássio, iodo, ácido acético, metanol, clorofórmio e xileno.

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado com três repetições. Os resultados foram testados quanto a análise de variância ANOVA e as médias pelo teste t de Student utilizando o software Statistica 7.

Extração do amido

Para a extração do amido de fruta-pão foi utilizado o método descrito por Adebowale *et al.* (2005), com modificações, conforme demonstrado na figura 7. A fruta-pão foi lavada (figura 7.2), sanitizada com solução de hipoclorito de sódio a 200 ppm por 15 min (figura 7.3), descascada (figura 7.4), cortada (figura 7.6), e triturada (figura 7.7) em liquidificador industrial (POLI[®] LB-25 da Skymesen). O material obtido foi disperso em água destilada e filtrado em tecido (figura 7.8). O bagaço retido foi lavado para remover o amido aderido. O filtrado, contendo o amido foi deixado para sedimentar por 24 horas em geladeira (figura 7.9). Após decantado, o sobrenadante foi removido e o amido resuspenso com água destilada (figura 7.10), por duas vezes. Posteriormente o amido foi seco em estufa a 40 °C por 24 h. Após secagem (figura 7.12), foi moído em almofariz (figura 7.13), peneirado (80 mesh) (figura 7.14), embalado em recipiente de vidro (figura 7.16) e armazenado para análise.



Figura 7 - Extração do amido nativo de fruta-pão.

FONTE: Da Autora



Figura 7 – Extração do amido nativo de fruta-pão

FONTE: Da Autora

Obtenção do amido modificado

O amido foi reticulado, figura 8, baseado no processo descrito por Woo e Seib (2002), executado por KOO *et al.* (2010) e Detduangchan (2014), usando uma combinação de reticulantes, STPP e STMP. Uma quantidade de 100 g de amido foi dispersa em 250 mL de água destilada e em seguida foram adicionados 10% (baseado no peso seco de amido) de sulfato de sódio e 4 g de STMP e STPP, em conjunto, na proporção 99:1 respectivamente (figura 8.1). O pH da solução foi ajustado para 10,5 pela adição da solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 5% (figura 8.2). Posteriormente a dispersão foi submetida a agitação e 800 rpm em agitador mecânico (IKA[®] RW20 digital) por 1 h com aquecimento simultâneo em placa de aquecimento a 45 °C (figura 8.3 e figura 8.4). Em seguida o pH foi medido em pHmetro (PG 1800 – GEHAKA) e ajustado com solução de HCl a 1M para 5,5 (figura 8.5). O amido foi então lavado por 4 vezes para remoção de fósforo livre e centrifugado (centrífuga EXCELSA[®]4-280R) a 2000 rpm por 15 min (figura 8.7). O material foi seco até atingir 10-15% de umidade a 40 °C em estufa (figura 8.9). O amido seco (figura 8.10) obtido foi moído em almofariz (figura 8.11), embalado recipiente de vidro (figura 8.2) e armazenado para análise.



Figura 8 - Reticulação do amido de fruta-pão.

FONTE: Da Autora

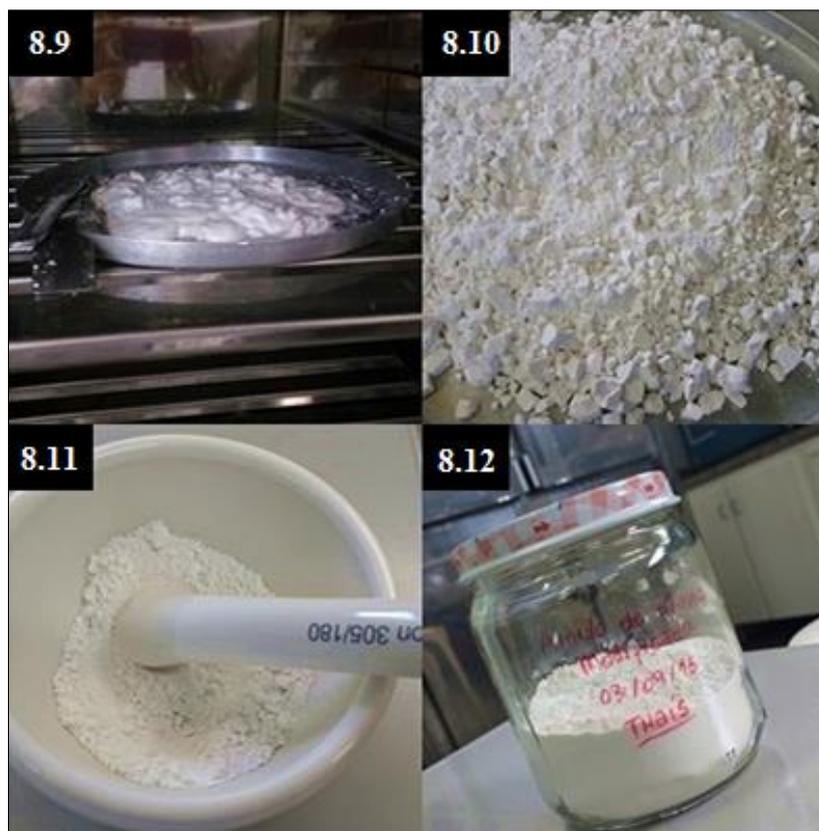


Figura 8 – Reticulação do amido de fruta-pão

FONTE: Da Autora

Determinação de fósforo

A determinação de fósforo foi realizada de acordo com o método descrito por Adolfo Lutz (2008) por espectrofotometria na região do visível a 420 nm.

Em cápsula de porcelana, foi pesado 1 g de amostra a qual foi incinerada em mufla a 525 °C até a obtenção de cinzas claras, isentas de carvão. Após resfriamento, as cinzas foram umidecidas com águas desmineralizada e adicionadas 1 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado e aquecidas até completa secagem. As cinzas foram dissolvidas utilizando 10 mL de HCl e 1 mL de HNO_3 concentrado. As cápsulas foram levadas à ebulição, por cerca de 5 min, para hidrolisar os polifosfatos. Após hidrólise, as cinzas resfriadas, foram transferidas, quantitativamente, para uma balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água deionizada.

Uma alíquota de 30 mL da amostra foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e adicionado 10 mL de vanado-molibdato de amônio e completado com água

deionizada. Após 10 minutos, foi feita a leitura em espectrofotômetro (FEMTO 600 plus) a 420 nm.

Para determinação de fósforo, uma curva de calibração foi preparada. Em uma série de balões volumétricos de 50 mL, foram pipetados volumes da solução padrão de trabalho (4,3937 g/500 mL Fosfato de Potássio Monobásico P.A. Anidro -5 mL em 100 mL) contendo de 0,2 a 1,5 mg de fósforo. Foram adicionados 10 mL do reagente vanado-molibdato de amônio em cada balão. O volume foi completado com água destilada, homogeneizado e esperou-se 10 minutos para fazer a leitura. Foi preparado um branco dos reagentes da mesma forma. A leitura foi feita em espectrofotômetro FEMTO 600 plus a 420 nm. Foi feita a regressão linear e calculado coeficiente angular da curva.

Grau de substituição

O grau de substituição foi determinado conforme a equação de Smith e Caruso (1964) a seguir:

$$GS = \frac{162P}{3100-102P} \quad (\text{eq.1})$$

Onde: P = percentual de fósforo incorporado na amostra de amido, 162 = massa molar da unidade de anidro glicose; 3100 = peso atômico do fósforo multiplicado por 100; e 102 = a massa molar do fosfato substituinte.

Teor de amilose aparente

O amido foi caracterizado pelo conteúdo de amilose determinado por método colorimétrico, conforme executado por Zavareze (2009). Uma amostra de 100 mg foi transferida para balão volumétrico de 100 mL, sendo acrescida de 1 mL de álcool etílico 96% GL e 9 mL de solução de NaOH 1 N e colocada em banho-maria a 100 °C por 10 min, sendo resfriada durante 30 min e o volume completado com água destilada. De cada amostra, foi retirada uma alíquota de 5 mL e transferida para balão volumétrico de 100 mL, em que foi adicionado 1 mL de ácido acético 1 N e 2 mL de solução de iodo 2% (p/v), onde foi completado o volume de cada balão volumétrico com água destilada. Para a construção da curva de calibração, foi utilizado 40 mg de amilose pura (Sigma)

submetida ao mesmo procedimento anteriormente descrito. Foram retiradas alíquotas de 1, 2, 3, 4, e 5 mL do balão volumétrico e foram acrescidos de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 mL de ácido acético e de 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2 mL de iodo, respectivamente, completando-se o volume a 100 mL com água destilada. A leitura de absorvância foi realizada 30 min após adição da solução de iodo a 610 nm em espectrofotômetro (FEMTO 600 plus).

Teor de cinzas

A quantidade de cinzas presente no amido foi determinada segundo as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008). Uma quantidade de amostra, 5 g, foi pesada em cadinho de porcelana e em seguida a amostra foi queimada em placas de amianto até cessar fumaça, depois submetida em forno-mufla a 525 °C por, até peso constante.

Teor de lipídios

O teor de lipídios foi mensurado pelo método Bligh-dyer. Uma quantidade de amido (5 g) fora pesada em Béquer onde foram adicionados 10 mL de clorofórmio, 20 mL de metanol e 8 mL de água destilada. O Béquer, tampado, foi submetido à agitação por 30 min. Posteriormente, foram adicionados 10

mL de clorofórmio e 10 mL de sulfato de sódio a 1,5 %. O Béquer foi tampado e agitado por mais 2 min. O conteúdo foi colocado em um funil de separação onde esperou-se a separação das fases. A camada inferior foi retirada e adicionou-se 1 g de sulfato de sódio anidro. O conteúdo foi filtrado em papel de filtro. Uma alíquota (5 mL) do filtrado foi recolhida em uma cápsula de porcelana previamente tarada. Deixou-se evaporar o solvente na capela por 30 min e depois levados à estufa a 105 °C por 2h. (CECCHI, 1999)

O teor de lipídio foi calculado com base na equação:

$$\% \text{ Lipídios totais} = \frac{\text{massa Lipídios extraído} \times 4 \times 100}{\text{massa amostra}} \quad (\text{eq. 2})$$

Claridade de pasta

A claridade de pasta foi determinada por transmitância (% T) a 650 nm, de acordo com a metodologia proposta por Lawal (2004). Foi pesado 0,1 g dos amidos nativo e modificado que foram suspensos em 10 mL de água destilada e aquecidos em um banho-maria fervente, com ocasional agitação, durante 30 min. As suspensões foram estocadas na geladeira a 4 °C por 24 h para nucleação, depois foram armazenadas a 30 °C por 9 dias. A transmitância foi então determinada em espectrofotômetro (BIOSPECTRO SP-220), em temperatura ambiente durante armazenamento, nos dias 1, 2, 3, 5, 7, 8 e 9.

Capacidade de absorção de água e óleo

Essa análise foi baseada no método de Beuchat (1977). Foram adicionados 10 mL de água destilada ou óleo de soja (Soya) a 1 g de amido nativo ou modificado em tubos Falcon de 50 mL. A suspensão foi homogeneizada durante 30 s e, em seguida, deixada em repouso por 30 min. Posteriormente, os tubos foram fechados e centrifugados a 1500 rpm (centrífuga EXCELSA[®] 4-280R) por 15 minutos. As paredes externas dos tubos foram secas e estes pesados. A massa da água e do óleo absorvidos foi expressa em g/100g de amido em base seca.

Estabilidade ao congelamento e descongelamento

Uma suspensão aquosa de amido (5 g / 100 g) foi aquecida a 95 °C sob agitação suave e constante durante 30 min e em seguida resfriada em banho de água gelada. Uma quantidade de 15 g do gel formado foi pesado em tubos Falcon de 50 mL e submetido a 5 ciclos de congelamento-descongelamento. Os ciclos foram congelamentos a -18°C durante 24 h e descongelamento a 30 °C durante 1,5 h, seguido por centrifugação a 2300 g por 30 min. O sobrenadante foi pesado para determinação da sinérese que é expressa como a massa de líquido do sobrenadante pela massa total de amostra no tubo de ensaio. (LEE; YOO, 2011)

Poder de inchamento (PI) e Índice de solubilidade (IS)

O PI e o IS foram determinados segundo a Adebowale, Afolabi e Lawal (2002). Uma amostra de amido (0,7 g) foi pesada com precisão e transferida quantitativamente para um tubo Falcon de 50 mL, seco. O amido foi então disperso em 10 mL de água destilada. A dispersão foi homogeneizada utilizando um misturador de tubos. Aqueceu-se a suspensão resultante à temperatura desejada (50, 60, 70, 80 e 90 °C) durante 30 min num banho de água. A mistura foi arrefecida até 30 °C e centrifugada (500 rpm, 15 min).

O poder de inchamento foi determinado através da equação:

$$PI = \frac{\text{Massa do gel (g)}}{\text{Massa da amostra base seca (g)}} \quad (\text{eq. 3})$$

O sobrenadante foi colocado em placa de Petri e seco em estufa a 105 °C até massa constante. A massa final foi pesada e o índice de solubilidade foi calculado através da equação:

$$IS \% = \frac{\text{Massa final (g)}}{\text{Massa da amostra da base seca(g)}} \times 100 \quad (\text{eq. 4})$$

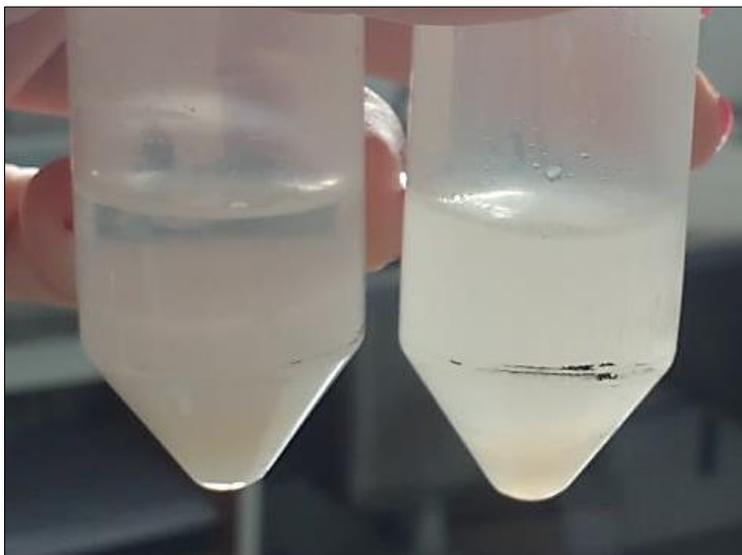


Figura 9 - Diferença do poder de intumescimento dos amidos nativo (tubo Falcon da direita) e reticulado (tubo Falcon da esquerda) submetidos a 90 °C.

FONTE: Da Autora.

Densidade absoluta

A densidade absoluta do amido foi determinada com base no peso seco por meio do deslocamento de líquido segundo metodologia recomendada por Schoch e Leach (1964). Um picnômetro de 25 mL foi tarado vazio e completamente preenchido com xileno. Após pesagem do picnômetro com xileno, esse foi esvaziado e pesado novamente contendo aproximadamente 5 g da amostra, que teve seu peso anotado com exatidão. Em seguida, foi adicionado xileno em quantidade suficiente para cobrir a amostra e após 5 minutos, o frasco foi agitado para eliminar o ar e deixado mais 10 minutos em repouso. Feito isso, encheu-se completamente o picnômetro com xileno, tampou-se e fez-se a pesagem após retirada do líquido da superfície externa com papel toalha.

A densidade absoluta (D) do amido foi calculada pela fórmula:

$$D(\text{g/cm}^3) = \frac{a \times d}{a + b - c} \quad (\text{eq. 5})$$

Onde: a = peso do amido em gramas; b = peso do frasco com xileno; c = peso do frasco com xileno e amostra; d = densidade do xileno (0,860 g/cm³).

Potencial Zeta e Índice de Polidispersividade

Para determinar o potencial zeta foi utilizada a técnica de espalhamento de luz Dinâmico (Dynamic Light Scattering – DLS), utilizando o equipamento Zetasizer, Nano Series, da marca Malvern Instruments. As análises foram realizadas com alíquotas de suspensão aquosa de cada amostra na concentração de 0,01%.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (*Fourier-Transform Infrared spectroscopy - FT-IR*)

Para a caracterização do amido, as amostras foram submetidas à análise em espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de

Fourrier da Perkin Elmer, modelo Spectrum Two no modo de transmitância com varredura de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (LIMA *et al.*, 2012).

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a análise dos grânulos de amido da fruta-pão foi utilizado o metalizador da DENTON VACUUM, modelo DESK V onde as amostras foram metalizadas por 2 min. depois analisadas no microscópio eletrônico de varredura da JEOL, modelo JSM-6610LV de voltagem máxima de 30 kV.

Análise de calorimetria (*Differential Scanning Calorimetry - DSC*)

Para essa análise foram preparadas duas amostras, a primeira foi umidecida com água na razão amido:água de (1:4) e deixada em repouso por 30 min para intumescimento do grânulo. A segunda amostra foi sem o procedimento de hidratação. Uma alíquota de 10 μL , da suspensão de amido foi colocada em cadinho de alumínio e lavada para análise em DSC com atmosfera de nitrogênio, com quociente de vazão 30 mL/min, taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, a uma temperatura que variou de 40-200 $^\circ\text{C}$. Para a amostra sem hidratação, foi pesada em torno de 2 mg.

Souza e Andrade (2000) em seus estudos mostraram que o teor de água presente nas dispersões de amido afeta o processo de rompimento dos grânulos, para o amido de milho com 0% de umidade, a temperatura de transição foi de $168\text{ }^\circ\text{C}$, considerada fusão cristalina, enquanto que o amido de milho com 60% de umidade, teve temperatura de transição em $72\text{ }^\circ\text{C}$, considerada temperatura de gelatinização. Dessa forma, para determinar as temperaturas de gelatinização e de fusão cristalina, a adequação da umidade se faz necessária.

Termogravimetria (TG)

Foi pesada uma massa de aproximadamente 3 mg de amostra. A análise foi realizada em detector DTG-60H, cuja atmosfera utilizada foi nitrogênio, com quociente de vazão 50 mL/min, cadinho de alumínio. A corrida foi feita numa taxa de temperatura de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, até temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O processo de extração do amido de fruta-pão teve um rendimento de $15,27\% \pm 2,26$ com um teor de amido de $67,39\% \pm 3,07$. O teor de amido nativo da fruta-pão obtido por Loos (1981) foi 67,9%.

Valores de rendimento citados por Akanbi (2009), Rincón e Padilla, (2004) e Omobuwajo e Wilcox (1989) foram respectivamente 14,26%, 18,5% e 15,4%, sendo este último o que mais se assemelhou. Quando comparado com amido presente nas fontes convencionais, o rendimento de amido de fruta-pão desse estudo foi menor que o encontrado por Leonel e Cereda (2012) para araruta (24,23%) e inhame (20,43%) e maior que o de batata-doce (14,72%). O rendimento de extração do amido encontrado por Zavareze *et al.* (2009), variou 32,4% a 63,7%. Para fécula de mandioca, Nunes, Santos e Cruz (2009) encontrou um rendimento de extração que variou de 20,64% à 33,25%.

Na Tabela 1 e na Tabela 2 estão apresentados valores das caracterizações físico-química e funcional, respectivamente, dos amidos nativo e reticulado.

Tabela 1- Atributos físico-químicos dos amidos nativo (AN) e reticulado (AR) de fruta-pão.

Atributos		Nativo	Reticulado
Teor de amilose aparente (%)	*	$50,29 \pm 5,28$	$35,05 \pm 2,17$
Teor de fósforo (%)	*	$0,03 \pm 0,001$	$0,05 \pm 0,003$
Teor de umidade (%)	ns		$11,74 \pm 1,28$
Teor de cinza (%)	ns	$0,200 \pm 0,001$	$0,355 \pm 0,007$
Teor de lipídio (%)	*	$0,55 \pm 0,11$	$0,11 \pm 0,04$
Densidade (g/mL)	ns		$1,47 \pm 0,03$

ns - Não significativo estatisticamente ($p > 0,05$) / * - significativo ($p < 0,05$) ambos para o teste t com 5% de significância.

Tabela 2 - Atributos funcionais dos amidos nativo (AN) e reticulado (AR) de fruta-pão.

Atributos		Nativo	Reticulado
CAA (g/g)	*	$1,19 \pm 0,01$	$1,63 \pm 0,11$
CAO (g/g)	ns		$1,27 \pm 0,07$
Claridade (%)	*	$37,96 \pm 6,20$	$9,36 \pm 0,74$
Sinérese (%)	*	$60,08 \pm 5,62$	$39,98 \pm 5,25$

CAA – capacidade de absorção de água; CAO – capacidade de absorção de óleo; ns - Não significativo estatisticamente ($p > 0,05$) / * - significativo ($p < 0,05$) ambos para o teste t com 5% de significância.

Como pode ser verificado na tabela 1, a modificação levou à diminuição do teor de amilose aparente ($p < 0,05$). Acredita-se que isto seja devido à hidrólise ácida ocasionada pelo abaixamento do pH durante o processo de reticulação. Segundo Hoover (2001), as regiões amorfas do grânulo de amido, das quais a amilose é o principal constituinte, são mais vulneráveis à hidrólise ácida do que as regiões cristalinas. Carmona-Garcia *et al.* (2009) explicaram que há uma grande desorganização dos grânulos de amido quando reticulados com STMP/STPP e epicloridrina (EPI) e, com o aumento de temperatura, ocorre a lixiviação de amilose, diminuindo o teor no amido modificado. Outro motivo para tal redução é a natureza emulsificante dos reticulantes utilizados que podem ter levado à solubilização dos lipídios complexados com a amilose.

Akanbi (2009), Loos (1981) e Rincón e Padilla (2004) reportaram teores de 22,52%, 18,2% e 27,68%, respectivamente para amilose aparente em amido nativo de fruta-pão. Estes valores são menores que os encontrados nesse estudo. Já Koh e Long (2012) obtiveram teor de amilose de 52,73%, superior aos valores encontrados. Lopez e colaboradores (2010) caracterizaram os amidos de milho nativo, reticulado hidroxipropilado e reticulado acetilado e obtiveram teores de amilose iguais a 23,86%, 19,28% e 11,67 %, respectivamente, sendo possível observar a redução do teor de amilose depois da modificação realizada.

O conteúdo de fósforo aumentou ($p < 0,05$) com a reticulação. Esse parâmetro mostra, indiretamente, o grau de reticulação, quanto maior o valor de fósforo encontrado maior a reticulação (CARMONA-GARCIA *et al.*, 2009). Polnaya, *et al.* (2013), obtiveram teores de fósforo no amido de sagu inter cruzado com STMP variando de 0,0837-0,1466% com grau de substituição variando de 0,004 a 0,008, respectivamente.

Os resultados da Tabela 1 mostram que não houve diferença ($p > 0,05$) no teor de umidade e ficou abaixo do recomendado pela ANVISA, RDC nº 263 de 2005 que preconiza a umidade para farinhas, amido de cereais e farelos, máxima 15,0 %, para amido de batata, máxima 21,0 % e para amido de mandioca, máxima 18,0 % (BRASIL, 2005).

Houve diferença significativa ($p < 0,05$) para o teor de cinzas. Carmona – Garcia, *et al* (2009) afirmam que elementos como sódio e fósforo podem ficar retidos no amido modificado, aumentando o teor de cinzas. Ascheri *et al.*, (2014) obtiveram um aumento

no teor de cinzas devido ao aumento do teor de fósforo a medida que a concentração de STPP foi aumentada.

O teor de lipídios do amido reticulado foi 79,4% menor ($p < 0,05$) que o do amido nativo. Adebowale (2005), também observou a redução de lipídios do amido de fruta-pão oxidado, recozido, acetilado e tratado com vapor. Carmona – Garcia, *et al.* (2009) obtiveram uma redução de 39% de lipídios ao reticular amido de banana com STMP. Akanbi (2009), Loos (1981) e Adebowale (2005), Koh e Long (2012) e Rincón e Padilla (2004) encontraram teores de lipídios 0,39%, 0,7%, 0,51%, 0,03% e 0,06% respectivamente no amido nativo de fruta-pão. Polnaya *et al.* (2012) declaram que a solubilização da gordura durante a preparação dos amidos de arroz modificados é decorrente do tipo de reagente (STPP) usado na modificação.

Quanto à densidade não houve diferenças ($p > 0,05$) entre os amidos nativo e reticulado. Embora ocorra a inserção de novos grupos funcionais após modificação, houve perda de outros compostos, a amilose, no entanto a densidade dos amidos não foi afetada com a modificação. Koh e Long (2012) encontraram uma densidade de 1,71 g/mL no amido nativo de fruta-pão, valor superior ao encontrado. Ascheri *et al.* (2014) observaram uma diminuição da densidade do amido fosforilado de *Solanum lycocarpum* conferindo a causa ao aumento de volume dos grânulos depois da fosforilação com STPP.

A absorção de água (Tabela 2) aumentou ($p < 0,05$) com a modificação química. Já para absorção de óleo, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre as médias. Segundo Lim e Seib (1993), a incorporação de grupos fósforo hidrófilo na molécula de amido podem aumentar a capacidade de absorção de água, devido à repulsão entre os grupos fosfatos, carregados negativamente, introduzidos no amido, reduzindo as forças de ligação intermoleculares. Por outro lado, de acordo com Lawal (2004) a presença de substituintes hidrofílicos provavelmente prejudica a absorção de óleo no amido. Ascheri *et al.* (2014) perceberam que a capacidade de ligação em água fria de amidos fosforilados também foi maior do que o amido nativo a medida que o conteúdo de fósforo aumentou.

A reticulação diminuiu ($p < 0,05$) em 75,3% a claridade de pasta do amido de fruta-pão (Tabela 2). Vários fatores podem influenciar esse parâmetro, desde a fonte botânica, a natureza dos reticulantes, o percentual de incorporação de grupos bifuncionais com o consequente grau de substituição molar. Koo, *et al.* (2010), ao avaliarem a claridade da pasta do amido de milho reticulado com 5 %, 10 % e 12 % de

STMP/STPP obtiveram transmitâncias igual a 1,01 %, 0,86 % e 0,86 %, respectivamente enquanto o nativo apresentou transmitância igual a 30,15 %. Lopez, *et al.* (2010) obtiveram para o amido de milho reticulado acetilado valores de clareza da pasta de 3,74 % e para o amido reticulado hidroxipropilado, 4,06 %. Já o amido nativo apresentou menor clareza de pasta que os reticulados (1,27 %). Hung e Morita (2005), conseguiram uma clareza da pasta de 3,2 % no amido de trigo, reticulado com POCl_3 . Os amidos reticulados e pré-gelatinizados estudados por Kittipongpatana e Kittipongpatana (2011) mostraram menor clareza comparada à do amido nativo de jaca. A baixa clareza do amido reticulado é um resultado provável de rigidez estrutural dos grânulos de amido devido à reticulação. (KAUR *et al.*, 2006)

As diferenças ($p < 0,05$) dos valores de sinérese (Tabela 2) dos amidos nativo e reticulado de fruta-pão após 5 ciclos de congelamento seguidos do descongelamento, indica uma menor tendência retrogradação do amido reticulado, o qual obteve um menor percentual de água liberada. Silva *et al.* (2006) perceberam que amostras de amido de milho e de mandioca quando inter cruzadas e substituídas são mais resistentes aos ciclos de congelamento/descongelamento que as amostras apenas inter cruzadas, pois essas mostraram susceptibilidade aos ciclos de congelamento/ descongelamento, com grande liberação de água das pastas.

A avaliação do potencial Zeta mostrou um valor médio de $-39,73 \pm 0,97$ mV para o amido nativo de fruta-pão e $-35,47 \pm 0,68$ mV para o amido reticulado. Mirhosseini *et al.* (2008) asseguram que um valor de potencial Zeta de uma suspensão, em módulo, acima de 25 mV, é estável, sem tendência a flocular. O valor dessa carga superficial é negativo devido ao grupamentos aniônicos. Contudo, a reticulação aplicada nesse estudo, não afetou a estabilidade da suspensão.

O valor médio do índice de polidispersividade dos amidos nativo e reticulado foram: $0,74 \pm 0,24$ e $0,60 \pm 0,22$, respectivamente. Valores altos de índice de polidispersão indicam heterogeneidade do diâmetro das partículas em suspensão. Índices de polidispersão menores que 0,2 sugerem que a distribuição do diâmetro das partículas se encontra em uma estreita faixa de diâmetros. (SOUZA *et al.*, 2012)

A quantidade de fósforo incorporado e consequentemente o grau de substituição, são dois parâmetros importantes, pois mensuram, de forma indireta, a eficiência do processo de reticulação. Nesse estudo foi obtido um grau de substituição de $0,00086 \pm 0,0002$ e um teor de fósforo incorporado de $0,017\% \pm 0,004$.

No Quadro 3 são mostrados o grau de substituição obtido em diferentes estudos com amidos modificados.

Quadro 3 - Grau de substituição obtido por diferentes autores.

Autor	Amostra	GS	P incorporado
Silva <i>et al.</i> (2013)	amido reticulado de abacate com STMP e STPP	0,0006	0,012 %
Das, <i>et al.</i> (2010)	amidos de batata doce acetilados e duplos modificados com óxido de propileno.	0,018 - 0,058	-
Lopez <i>et al.</i> (2010)	amido de milho reticulado hidroxipropilado	0,206	-
Lopez <i>et al.</i> (2010)	amido de milho reticulado acetilado	0,073	-
Nabeshima e Grossmann (2001)	amido de mandioca reticulado com STMP	0,00004 - 0,00015	-
Hung e Morita (2005)	amido de trigo reticulado com POCl ₃ (pequenos grânulos)	0,001203	0,023%
Hung e Morita (2005)	amido de trigo reticulado com POCl ₃ (grandes grânulos)	0,001009	0,0193 %

Carmona- Garcia, *et al.* (2009) ao modificarem amido de banana com POCl₃ obtiveram um nível mais baixo de fósforo (0,010%) do que com STMP (0,214%).

Para Cruz e El Dash (1984), as características dos amidos fosfatados estão diretamente relacionadas com o grau de substituição (grupos fosfatos incorporados) da molécula de amido, sendo o binômio tempo e temperatura, um fator decisivo para modificação química adequada. Além disso, de acordo com Batista, Silva e Liberato (2010) o pH e a concentração dos reticulantes influenciam no grau de substituição de grupos fosfatos entre os amidos numa dada temperatura.

A tendência à retrogradação do amido nativo e do reticulado está representada na Figura 11 e nota-se diferença no perfil de cada amido.

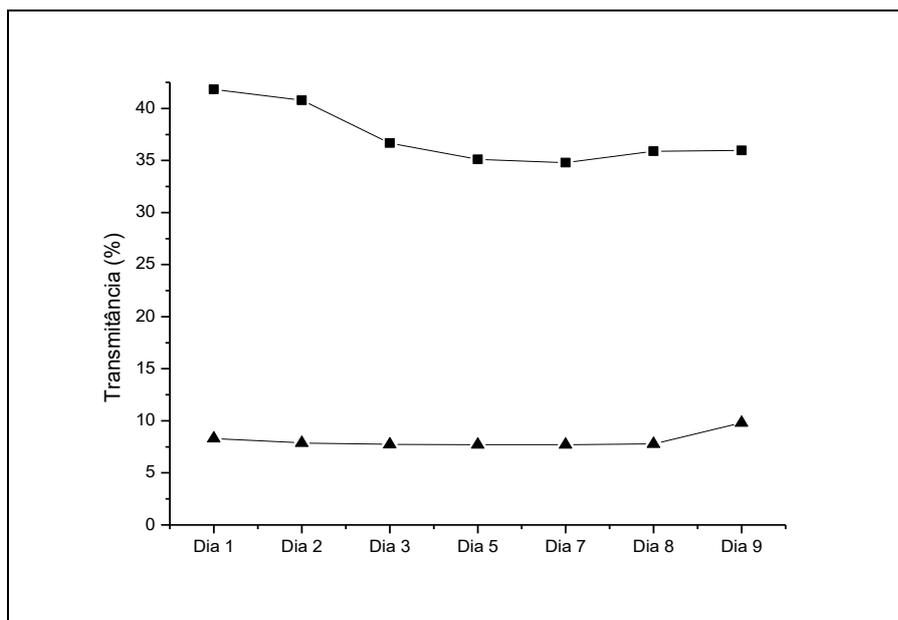


Figura 10 - Tendência à retrogradação dos amidos nativo (■) e reticulado (▲) de fruta-pão.

O amido reticulado apresentou baixa tendência à retrogradação exibindo um perfil estável durante todo o tempo de armazenamento. Em contrapartida, o amido nativo apresentou variação no perfil, ou seja, diminuição gradual da transmitância até o quinto dia e partir do qual permaneceu constante. A diminuição inicial, indica uma maior tendência de retrogradação. Stahl *et al.* (2007) sugerem que amidos com menor conteúdo de amilose são menos susceptíveis à retrogradação. Como mostrado pela Tabela 1, o processo de reticulação diminuiu o teor de amilose fazendo com que a tendência a retrogradação fosse menor. Além do menor teor de amilose, a fosforilação, estabiliza e fortalece o grânulo, devido a dupla modificação: substituição e reticulação, o que dificulta a retrogradação. (ASCHERI *et al.*, 2014)

Na Figura 12 pode-se notar que o amido nativo de fruta-pão apresentou um menor poder de intumescimento em 70 °C (2,68 g/g para o amido nativo e 5,5 g/g para o reticulado) quando comparado com o amido reticulado. No entanto, para a maior temperatura testada 90 °C, o amido nativo apresentou um maior poder de intumescimento (9,83 g/g), enquanto que o reticulado se mostrou resistente diminuindo o PI (4,2 g/g).

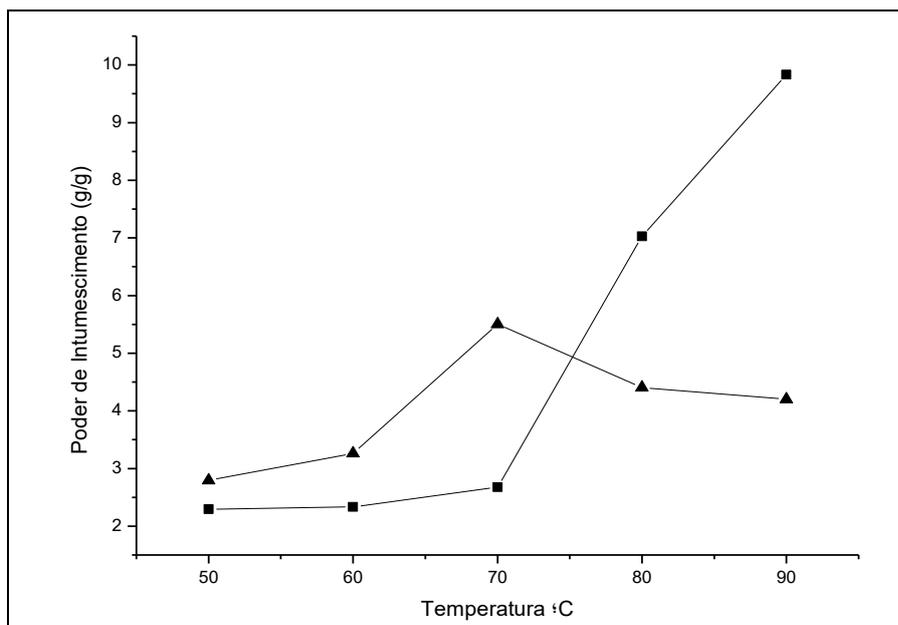


Figura 11 - Poder de intumescimento dos amidos nativo (■) e reticulado (▲) de fruta-pão.

A diminuição do PI do amido reticulado, em temperaturas acima de 70 °C é devido a fortes ligações entre as moléculas de amido proporcionado pela presença dos fosfatos. Carmona-Garcia *et al.* (2009) obtiveram resultados semelhantes ao modificarem o amido de banana com STMP/STPP, apresentando um perfil constante após 70 °C.

Woo e Seib (2002), ao estudarem amidos intercruzados de trigo, trigo ceroso, milho, milho ceroso, ervilha, arroz, mandioca, feijão, banana e batata concluíram que após a modificação os amidos apresentaram baixo PI (aproximadamente 3 g / g) a 95 °C.

Loos (1981) ao estudar o PI amido nativo de fruta-pão notou dois estágios, um em torno de 60 °C e outro em torno de 80 °C, que também foi observado por Leach, *et al.* (1959), atribuindo tal evento a presença de dois conjuntos de forças internas de ligação que relaxam em diferentes temperaturas.

Nwokocha e Williams (2011) analisando o PI do amido de fruta-pão e inhame constataram que à temperatura de 65 °C o inchaço dos grânulos do amido da fruta-pão foi mais pronunciado do que o do inhame. A 95 °C, o PI da fruta-pão foi de 39,4 g / g e inhame branco (49,8 g / g). Hoover (2001) estudou poder de inchamento e solubilidade de amido de diferentes fontes: amido de batata-doce (90 °C) 80 g / g e 68 %, inhame (95 °C) 20,5 g / g e 7,8 %, mandioca (95 °C) 51 g / g e 26 % e biri (95 °C) 19 g / g e 17 %, respectivamente.

Chatakanonda, *et al.* (2000) também notaram amidos reticulados com STMP / STPP e EPI os valores de PI diminuíram à medida que a temperatura aumentou (80 ° C), mas depois disso o valor era constante. Esse padrão é devido a modificação do grânulo de amido, uma vez que tem sido relatado a inibição do inchamento do grânulo pela reticulação.

Na Figura 13 é possível observar que os amidos apresentaram o mesmo perfil de solubilidade com o aumento da temperatura. No entanto, o amido reticulado foi mais solúvel que o amido nativo de fruta-pão. Acredita-se que o cisalhamento dos grânulos por ação mecânica durante o processo de reticulação, bem como a utilização de STPP, mesmo que em menor proporção, contribuíram para o aumento da solubilidade do amido reticulado.

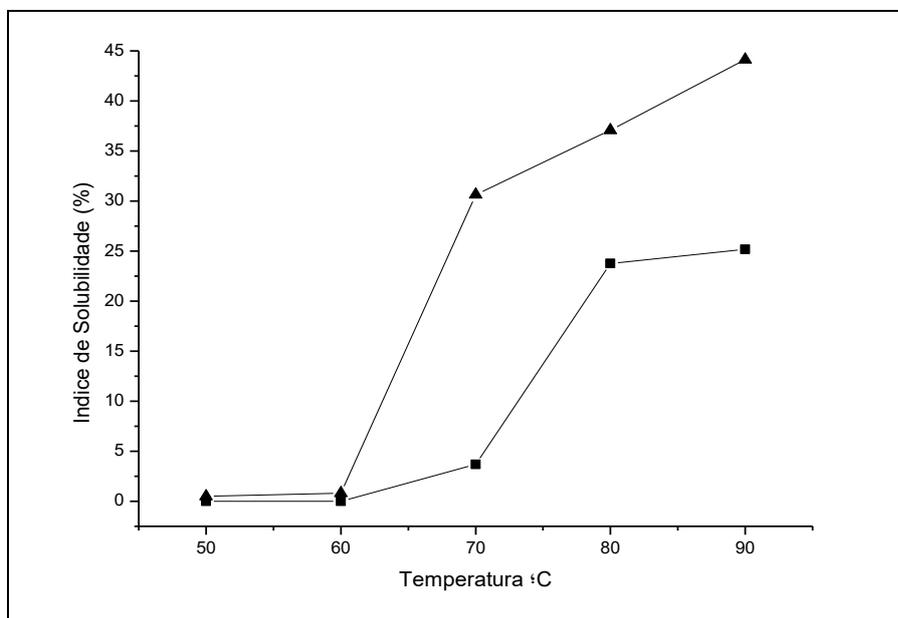


Figura 12 - Índice de Solubilidade dos amidos nativo (■) e reticulado (▲) de fruta-pão.

Limberger e colaboradores (2008), estudando o amido de quirera de arroz modificado com STPP, com baixo grau de substituição, encontraram um aumento de solubilidade (47,06 %) contrastando com o amido nativo de quirera de arroz (18,17 %).

Kaur, *et al.* (2006) ao estudarem amido de batata reticulado com EPI e cloreto de fosforila (POCl_3) em diferentes concentrações, percebeu que existia uma tendência de diminuição da solubilidade com o aumento do grau de reticulação nas temperaturas testadas, afirmando que possivelmente, tal evento acontece devido ao aumento da densidade de ligações cruzadas na estrutura do amido que parece causar menos desintegração dos grânulos durante a gelatinização.

Silva, *et al.* (2006) ao avaliarem os amidos modificados de grau alimentícios do Brasil, obtiveram um valor de solubilidade de 27,1% para amido de milho ceroso inter cruzado.

Quando Koo *et al.* (2010) mediram a solubilidade dos amidos de milho nativos e reticulados com STMP/STPP, em função da temperatura (50-90 °C) houve uma tendência de diminuição da solubilidade com o aumento grau de reticulação em todas as temperaturas testadas. Polnaya, *et al.* (2012) observaram a redução do inchaço e da solubilidade com o aumento do grau de substituição de amido de sagu reticulado. Woo e Seib (2002) também obtiveram redução na solubilidade de amidos inter cruzados de trigo, milho, batata, banana, feijão e arroz, com solubilidades inferiores a 1%.

A Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG) do amido nativo e do amido reticulado são mostrados na Figura 14 e na Figura 15, respectivamente.

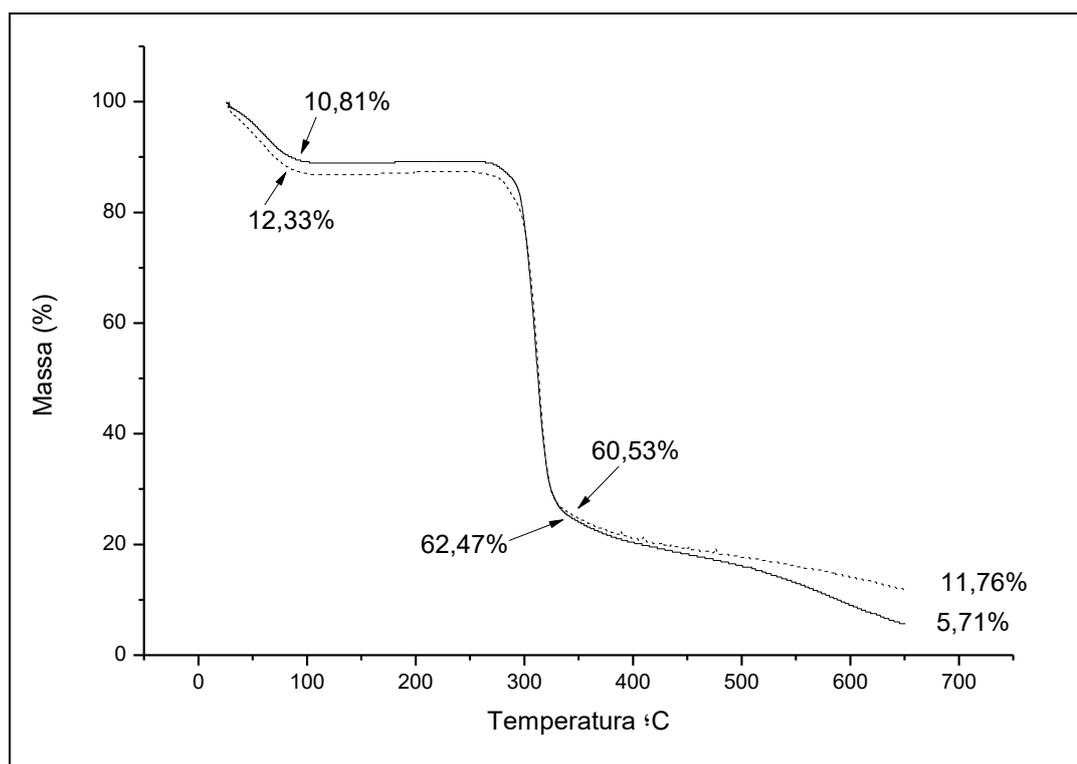


Figura 13 - Curvas termogravimétrica dos amidos nativo (—) e reticulado (----) de fruta-pão.

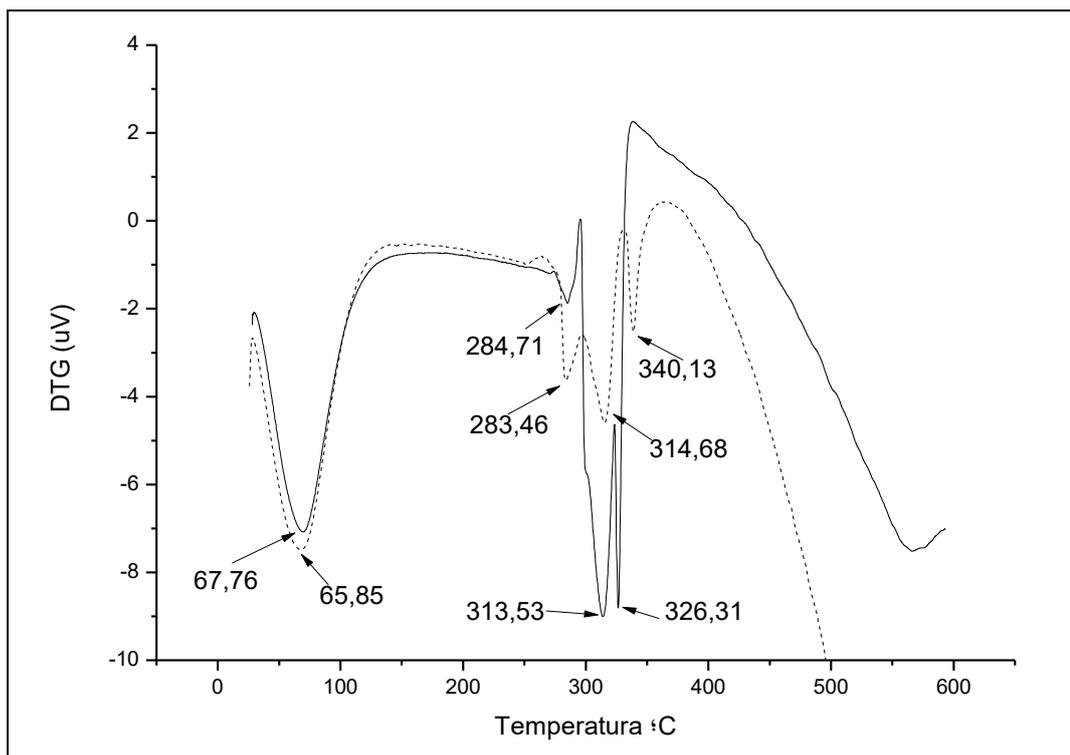


Figura 14 - Curvas termogravimétrica derivada dos amidos nativo (—) e reticulado (----) de fruta-pão.

A Figura 15 mostra a perda de massa do amido nativo e reticulado em quatro etapas. A primeira perda de massa tanto para o amido nativo quanto para o amido reticulado refere-se à perda de umidade. O pico que acontece nas temperaturas 67,76 °C (amido nativo) e 65,85 °C (amido reticulado) é atribuído à desidratação, equivalente a 10,81 % e 12,33 % de massa (figura 14), respectivamente. O segundo evento, que acontece nas temperaturas 284,71 °C (amido nativo) e 283,46 °C (amido reticulado) é referente à volatilização e, ou combustão dos ácidos graxos. Cavalcanti e colaboradores (2012) estudaram a estabilidade térmica de ácidos graxos de amêndoa da faveleira e verificaram a perda de massa entre 187,10 °C a 400,77 °C. Santos e colaboradores (2002) reportam que as perdas de massa de ácidos graxos polinsaturados ocorrem a uma faixa de 200-380 °C, ao avaliar a decomposição térmica de diferentes óleos vegetais comestíveis, atribuindo à própria estrutura do ácido graxo, instabilidade frente à altas temperaturas. O terceiro e quarto eventos são referentes à degradação da amilose (313,53 °C) e amilopectina (326,31 °C), no amido nativo. Já no amido reticulado as temperaturas de degradação da amilose e amilopectina ocorreram a 314,68 °C e 340,13 °C, respectivamente. Stwaski (2008) ao estudar a determinação do teor de amilose do amido de batata por termogravimetria, encontrou uma temperatura inicial de degradação térmica de aproximadamente 300 °C para amilose e para amilopectina em torno de 325

°C. Liu e colaboradores (2010) atribuem a maior estabilidade térmica da amilopectina em relação a amilose a maior energia de ativação do processo de decomposição, uma vez que essa fração apresenta alto peso molecular e pela grande quantidade de ligações α -1,6. O percentual correspondente aos componentes presentes: ácidos graxos, amilose e amilopectina foi de 62,47% (amido nativo) e 60,53% (amido reticulado) (Figura 14). Já o teor de matéria inorgânica presente foi de 5,71% (amido nativo) e 11,76 % (amido reticulado) (Figura 14).

A modificação do amido provocou um aumento da temperatura de pico de decomposição da fração de amilopectina o que indica que a incorporação dos grupos fosfatos foi maior na mesma.

Os gráficos obtidos da análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos amidos avaliados são apresentados na Figura 16 e na Figura 17.

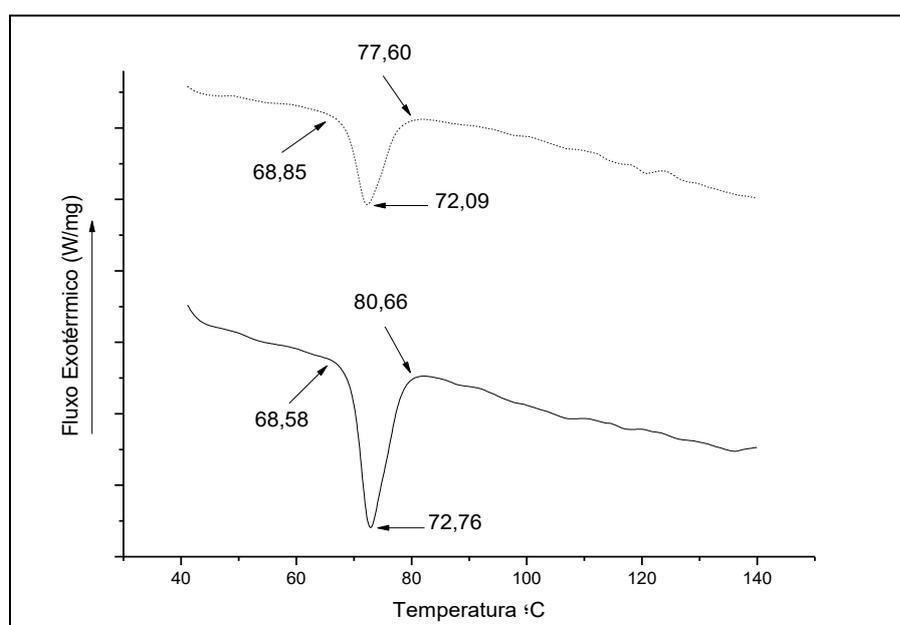


Figura 15 - Curva de Calorimetria Diferencial dos amidos nativo (—) e reticulado (----) de fruta-pão hidratados.

A gelatinização do amido nativo de fruta-pão ocorreu na temperatura de 72,76 °C já o amido reticulado gelatinizou em uma temperatura discretamente inferior, a 72,09 °C.

Kittipongpatana e Kittipongpatana (2011), observaram pequenas quedas nas temperaturas de pico do amido reticulado de jaca ($T_{onset} = 81,38$ °C; $T_{peak} = 85,43$ °C; $T_{end} = 90,67$ °C), quando comparado com o amido nativo de jaca ($T_{onset} = 82,92$ °C; $T_{peak} = 86,01$ °C; $T_{end} = 91,23$ °C). Detae *et al.* (2008) afirmam que a diminuição nas

temperaturas é inesperada, já que a reticulação deveria reduzir a mobilidade da cadeia, resultando no aumento da temperatura de gelatinização.

No entanto, outros autores, como Roberts e Camerom (2002) observaram uma diminuição da temperatura de gelatinização do amido de batata quando tratado com NaOH. Segundo os autores, isso acontece devido à quebra das ligações intra e intermoleculares entre a amilose e a amilopectina. Além desses, Karmakar, Ban e Ghosh (2014) também perceberam uma diferença na temperatura de gelatinização do amido nativo de batata (65 °C) e reticulado (55 °C) e concluíram que houve um maior grau de substituição na amilopectina. Chattakanonda, Varavinit e Chinachoti (2000) explicam que a introdução de grupos fosfatos aumenta a organização das moléculas de amido, assim a gelatinização é realizada a um nível mais alto de temperatura.

A tabela 3, mostra os valores das temperaturas das transições térmicas durante o processo de gelatinização e da entalpia dos amido estudados.

Tabela 3 - Transições de fases associadas à gelatinização dos amidos nativo e reticulado de fruta-pão.

Amostra	T_{onset} °C	T_{peak} °C	T_{offset} °C	ΔH_{gel} (J/g)
Amido nativo	68,56	72,76	80,66	- 3,25
Amido reticulado	68,85	72,09	77,60	-1,41

T_{onset} = Temperatura de início; T_{peak} = temperatura de pico; T_{end} = temperatura de término; ΔH_{gel} = entalpia de gelatinização.

No presente estudo, o amido reticulado apresentou uma entalpia de gelatinização maior que a do amido nativo que pode ser atribuído a diminuição do teor de amilose e como consequência um maior teor de amilopectina. Quanto maior o teor amilopectina maior a energia envolvida para desorganização molecular, e consequentemente maior será a entalpia de gelatinização, pois essa consiste na energia necessária para o rompimento das ligações entre essas moléculas. Dessa forma, como a amilopectina possui uma maior organização molecular, mais energia faz-se necessária para atingir a desorganização. Yonemoto, Calori-Domingues e Franco (2007) alegam que maiores entalpias de gelatinização estão relacionadas com maior índice de cristalinidade dos grânulos, pois amidos que apresentam altas cristalinidades, suas áreas amorfas são mais resistentes à hidratação, quando perceberam que amido de trigo com maiores índices de cristalinidade apresentaram entalpias superiores aos do amido de trigo com baixo índice de cristalinidade.

Os resultados para entalpia de gelatinização deste estudo foram consistentes aos resultados obtidos por Kaur, Sigh e Singh (2006), quando observaram um aumento na

entalpia de gelatinização das amostras de amido de batata reticulados com POCl_3 e com EPI. Eles concluíram que a entalpia de gelatinização é proporcional ao aumento da concentração de reticulantes. Evento similar ocorreu com Chung, Woo e Lim (2004) ao avaliar amidos de milho reticulado com uma combinação de STMP/STPP.

Diferentemente das ocorrências anteriormente citadas, os amidos modificados de banana com SMTP / STPP e EPI apresentam uma ligeira diminuição no valor da entalpia. (CARMONA-GARCIA, 2009) Ascheri *et al.* (2014), notaram que a medida que o conteúdo de fósforo aumenta no amido de *Solanum lycocarpum* fosforilado, há diminuição da entalpia de gelatinização e das temperaturas de pico. Por outro lado, segundo Carmona-Garcia (2009) e colaboradores, a entalpia de gelatinização do amido de banana reticulado com STMP e STPP não foi afetada pela reticulação. Evento também observado por Chattakanonda, Varavinit e Chinachoti (2000) ao avaliar o efeito da reticulação com STMP e STPP nas transições térmicas do amido de arroz.

Diante disso, pode-se notar que as fontes botânicas bem como as proporções entre amilose e amilopectina influenciam sensivelmente as propriedades térmicas dos amidos.

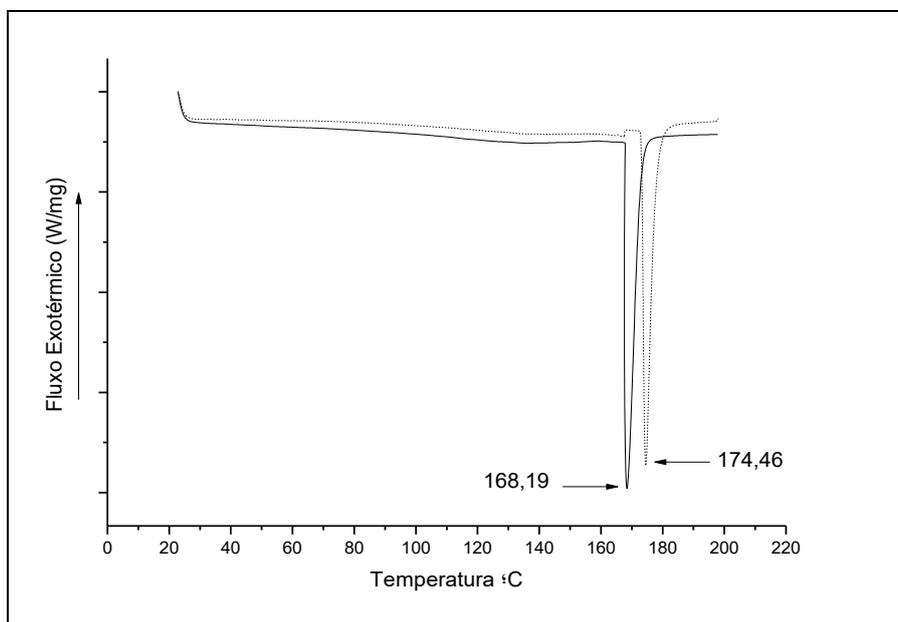


Figura 16 - Curva de Calorimetria Diferencial dos amidos nativo (—) e reticulado de fruta-pão (----) (isento de hidratação no preparo da amostra).

Conforme observado na Figura 17, o amido reticulado apresentou uma temperatura de fusão cristalina de 174,46 °C, portanto maior que a do amido nativo (168,19 °C). De acordo com Denardin e Silva (2008) a maior temperatura de fusão para

o amido reticulado é atribuído à maior quantidade de amilopectina, pois essa se encontra na região cristalina do grânulo e portanto, mais energia é necessária para a fusão. SINGH *et al.* (2003) alegam que maiores proporções de regiões amorfas presentes nos grânulos, diminui o ponto de fusão das regiões cristalinas.

Os gráficos resultantes da análise de Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR) estão apresentados nas Figuras 18,19 e 20.

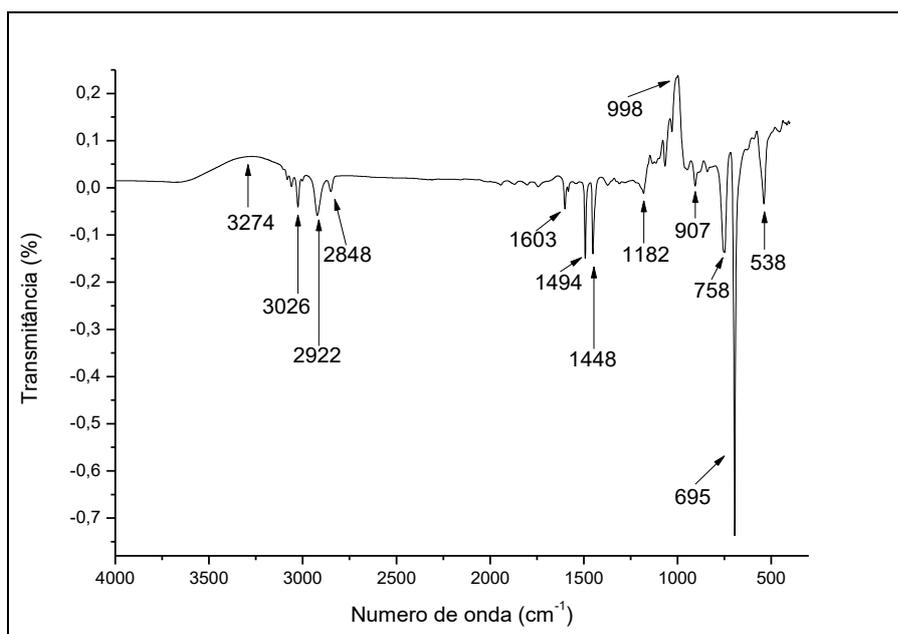


Figura 17 - Espectro no Infravermelho do amido nativo de fruta-pão.

Observa-se que no espectro do amido de fruta-pão nativo, a presença de algumas bandas características, como a banda 3274 cm^{-1} correspondente a ligações de hidrogênio como O-H e a banda $3026\text{-}2848\text{ cm}^{-1}$ atribuída ao estiramento dos grupos C-H. Na região de 1182 cm^{-1} predomina-se os ácidos carboxílicos correspondente as ligações glicosídicas. À 1448 cm^{-1} é relacionado ao dobramento dos grupos CH_2 . (ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO, 2017)

Sukhija *et al.* (2015) ao avaliarem os espectros FT-IR de amido de inhame nativo atribuíram as bandas mais largas à 3399 cm^{-1} a vibração de alongamento das ligações O-H; A banda a 2931 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento assimétrico de C-H e a banda a 1644 cm^{-1} foi atribuído a água adsorvida, isto é, vibrações das ligações H-O-H. As bandas a 1417 cm^{-1} e 1369 cm^{-1} foram atribuídas a deformação angular de C-H e os picos a 1156 cm^{-1} e 1080 cm^{-1} foram atribuídos principalmente ao estiramento C-O de

C-O-H em amido. Os picos em torno de 1017 cm^{-1} foram atribuídos à vibração da deformação C-O-H.

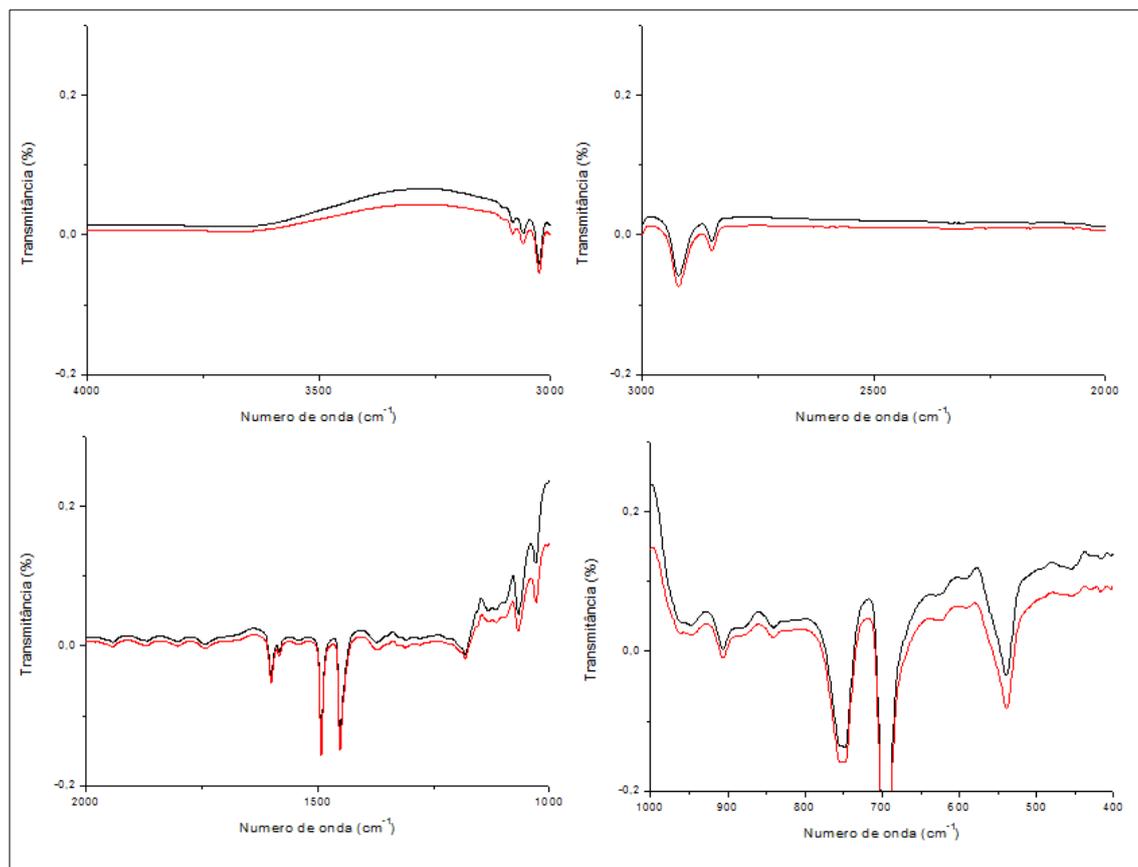


Figura 18 - Sobreposição dos Espectros no Infravermelho dos amidos nativo (—) e reticulado (—) de fruta-pão.

Os espectros de infravermelho do amido nativo e reticulado apresentaram pouca variação em seus perfis. O espectro do amido reticulado apresentou leves deslocamentos, e aumentos em algumas bandas quando comparado com o amido nativo.

Pode-se notar na Figura 20, o indício de um pico na região de 1150 cm^{-1} e em 1000 cm^{-1} para o amido reticulado. Esses picos estão na região de absorção característica P-O e P-O-C, indicando que houve substituição por grupos fosfatos. Gao *et al.* (2014) perceberam algumas diferenças no FT-IR dos amidos reticulados com STMP. Curiosamente, os picos de absorção característicos inerentes a P-O e P-O-C não apareceram nos espectros das amostras de amido reticulado. Os autores atribuem esse fato ao baixo grau de substituição nestas amostras e acreditam que a reticulação utilizando valores acima de 8% de STMP poderá gerar espectros com picos característicos dentro $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, o que significa picos de absorção P-O e P-O-C.

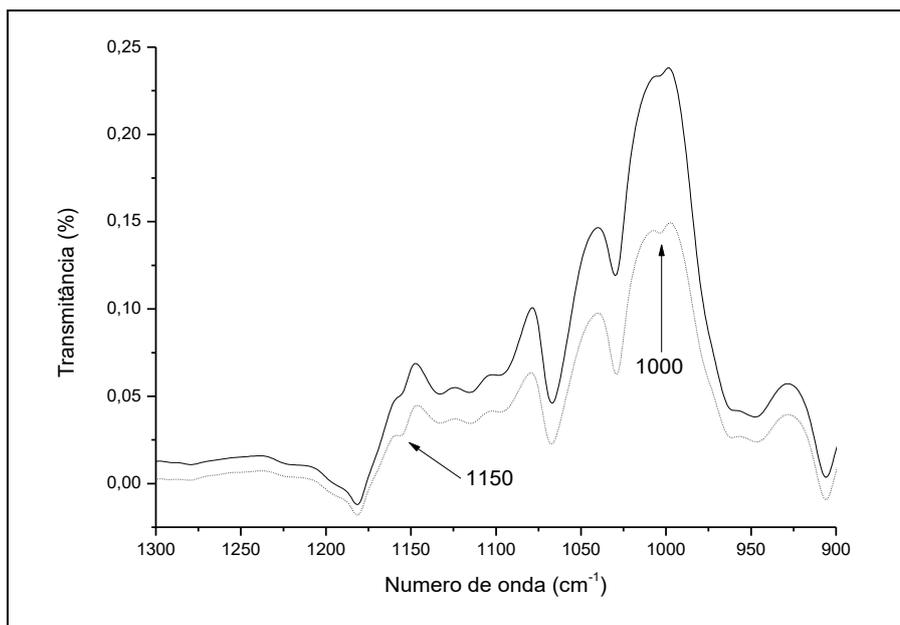


Figura 19 - Espectros no Infravermelho do amido nativo (—) e reticulado (----) de fruta-pão no número de onda de 1300-900 cm^{-1} .

As características morfológicas dos amidos nativo e reticulado de fruta-pão usando Microscopia Eletrônica de Varredura estão representados, na Figura 21 e na Figura 22, respectivamente.

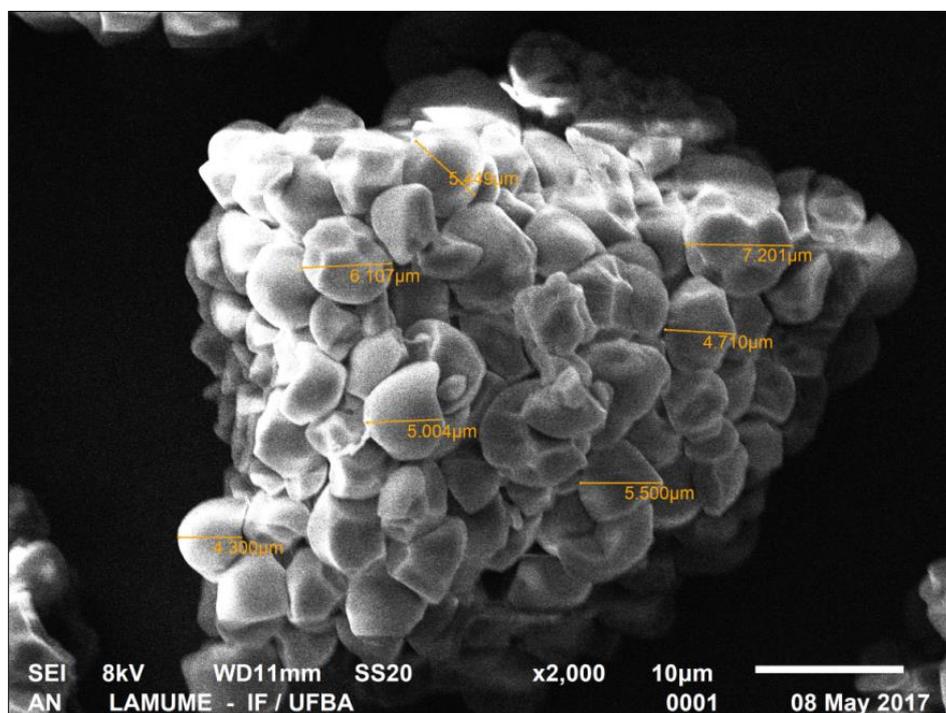


Figura 20 - Microscopia Eletrônica do amido nativo de fruta-pão.

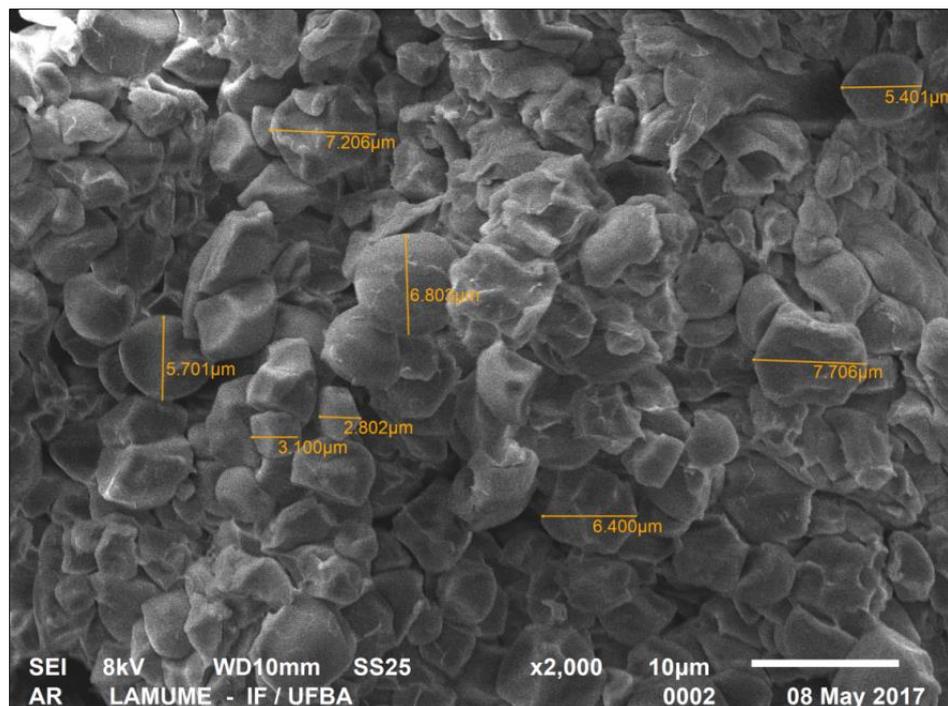


Figura 21 - Microscopia Eletrônica do amido reticulado de fruta-pão.

A Figura 21, mostra uma superfície lisa dos grânulos nativos sem qualquer dano ou fissuras. A Figura 22 exhibe o MEV do amido de fruta-pão reticulado, a qual mostra grânulos danificados, quebrados com superfície rugosa. Isso pode ter sido atribuído a agitação mecânica usada durante o processo de modificação.

Kittipongpatana e Kittipongpatana (2011) obtiveram imagens de MEV do amido reticulado de jaca a qual mostrou que não houve mudança significativa em comparação com a do amido nativo. No entanto, Sukhija *et al.* (2015) observaram uma superfície mais áspera do que o amido nativo com imperfeições e fissuras na superfície de alguns grânulos de amido oxidado (2,5% Cloro ativo) e amido reticulado oxidado. Alguns pesquisadores observaram a presença de zonas negras na superfície, ligeira fragmentação e formação de sulcos (Carmona-Garcia *et al.* 2009; Singh *et al.*, 2007), superfície mais grosseira (Gao *et al.*, 2014) devido à reticulação usando diferentes reagentes.

A morfologia das espécies nativas e modificadas do amido em diferentes estudos varia devido à diferença da origem botânica, diferentes reagentes, concentrações e condições de reação usada. (SUKHIJA, 2015)

O diâmetro médio do grânulo de amido nativo de fruta-pão foi de $5,47 \pm 0,96$ μm e do amido reticulado foi de $6,54 \pm 0,88$ μm . Ascheri *et al.* (2014), ao estudarem

amido fosforilado de *Solanum lycocarpum*, constataram o aumento do diâmetro médio do grânulo após a fosforilação que passou de 27,3 μm para aproximadamente 42 μm .

CONCLUSÃO

A reticulação com baixo grau de substituição molar, deixou a pasta do amido de fruta-pão mais opaca e mais resistente ao efeito da sinérese. Os grânulos diminuíram o grau de inchaço quando elevou-se a temperatura, ideais para satisfazer os requisitos de determinados processos, que necessitam pouca firmeza combinada à baixas taxas de sinérese, processos que exigem a aplicação de altas temperaturas ou congelamento/refrigeração, como por exemplo alimentos esterilizados (infantis), pudins, sorvetes e produtos cárneos, proporcionando nesse último maior suculência devido a maior retenção de água proporcionada pelo amido reticulado.

Os resultados obtidos de absorção de água e de solubilidade conduzem para que o amido reticulado de fruta-pão seja utilizado para fins de solubilização posterior, como é o caso das sopas instantâneas.

O teor de fósforo do amido reticulado não excedeu o limite estabelecido tanto pela FDA quanto pela ANVISA.

Pequenos indícios de novas ligações foram observados na espectroscopia na região do infravermelho, que pode ter sido decorrente do baixo grau de substituição dessa forma, recomenda-se a detecção por espectroscopia de RAMAN, de maneira a reafirmar o surgimento dessas novas ligações.

Não foi observada diferença expressiva no tamanho dos grânulos nativos e reticulados devido ao efeito do cisalhamento que levou a diminuição das partículas.

REFERÊNCIAS

- ACQUARONE, V. M.; RAO, M. A..Influence of sucrose on the rheology and granule size of cross-linked waxy maize starch dispersions heated at two temperatures. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, p. 451–458, 2003.
- ADEBOWALE, K. O. *et al.* Functional properties of native, physically and chemically modified breadfruit (*Artocarpus artilis*) starch. **Industrial Crops and Products**, v. 21, n. 3, p. 343–351, 2005.
- ADEBOWALE, K. O.; T. AFOLABI, A.; LAWAL, O. S.. Isolation, chemical modification and physicochemical characterisation of Bambarra groundnut (*Voandzeia subterranean*) starch and flour. **Food Chemistry** , v.78, p. 305–311, 2002.
- AGEITEC-Agência Embrapa de Informação Tecnológica. AMILÁCEOS. Disponível em:
<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/tecnologia_de_alimentos/arvore/CONT00fid57plx02wyiv80z4s4737lcrsun.html>. Acesso: Junho, 2016
- AKANBI T.O.; NAZAMID, S.; ADEBOWALE, A.A. Functional and pasting properties of a tropical breadfruit (*Artocarpus altilis*) starch from Ile-Ife, Osun State, Nigeria. **International Food Research Journal**, v.16, p. 151-157, 2009.
- ALBANO, K. M., FRANCO, C. M. L., TELIS, V. R. N., 2014, "Rheological behavior of Peruvian carrot starch gels as affected by temperature and concentration", **Food Hydrocolloids**, v.40, p.30-43, 2014.
- ALCÁZAR-ALAY, S. C.; MEIRELES, M. A. A.. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science and Technology** v. 35, n. 2, p. 215-236, 2015.
- ANULAB. Trimetafosfato de sódio.
<<https://www.anulab.com/es/product/1811552/trimetafosfato-de-sodio>> Acesso: Novembro, 2017.
- ASCHERI, D. P.R.. Chemical, morphological, rheological and thermal properties of *Solanum lycocarpum* phosphorylated starches. **Revista Ceres**, v. 61, n.4, p. 458-466, 2014.
- BATISTA, W. P.; SILVA, C. E. M.; LIBERATO, M. C..Propriedades químicas e de pasta dos amidos de trigo e milho fosforilados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos** [online], v.30, n.1, p.88-93, 2010.
- BERTOLINI, A. C. . Starches : characterization, properties, and applications. 2010.
- BEUCHAT, Larry R. Functional and electrophoretic characteristics of succinylated peanut flour protein. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 25, n 2, p. 258–26, 1977.

BRASIL. Portaria nº 54/MS/SNVS, de 4 de julho de 1995. Aprova o Padrão de identidade a Qualidade para Sal Hipossódico. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 05 de julho de 1995. Disponível em: <http://www.msp.gub.uy/sites/default/files/archivos_adjuntos/PORTARIA_54_1995%20SUSTITUTOS%20DE%20SAL.pdf>. Acesso: Março, 2017.

BRASIL. Resolução RDC nº 263, de 22 de setembro de 2005. Aprova o "REGULAMENTO TÉCNICO PARA PRODUTOS DE CEREAIS, AMIDOS, FARINHAS E FARELOS". Órgão emissor: ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC_263_2005.pdf/e9aa3580-f130-4eb5-91cb-8b8818bcf6b2>. Acesso em: Maio, 2016.

BULE'ON, A. et al. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, p.85–112, 1998.

BUTARELO, S. S.; BELEIA, A.; FONSECA, I. C. B.; ITO, K. C. Hidratação de tecidos de raízes de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz.) e gelatinização do amido durante a cocção. **Ciência e Tecnologia Alimentos**, v. 24, n. 3, 2004.

CALZAVARA, B. B. G.. Fruticultura tropical: a fruta-pão (*Artocarpus altilis* (Park.)). **Embrapa-Cpatu**, p. 24, 1987.

CÂNDIDO, L. M. B.; CAMPOS, A. M. Alimentos para fins especiais: Dietéticos - Legislação, Mercado, Adoçantes e Edulcorantes, Substitutos de Gordura, Sucedâneos do Sal. **Embrapa Agroindústria de Alimentos**, 423 p. 1996.

CANEVAROLO Jr., S. V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros / Sebastião Canevarolo Jr. -- São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CARMONA-GARCIA, R.; SANCHEZ-RIVERA, M. M.; MÉNDEZ-MONTEALVO, G.; GARZA-MONTOYA, B. ; BELLO-PÉREZ, L.A.. Effect of the cross-linked reagent type on some morphological, physicochemical and functional characteristics of banana starch (*Musa paradisiaca*). **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p.117–122, 2009.

CARVALHO, R. V. de; ASCHERI, J. L. R.; CAL-VIDAL, J. Efeito dos parâmetros de extrusão nas propriedades físicas de Pellets (3G) de misturas de farinhas de trigo, arroz e banana. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 26, n. 5, p. 1006-1018, 2002.

CAVALCANTI, M. T., BORA, P. S.; CARVAJAL, J. C. L. ; FLORENTINO, E. R.; SILVA, F. L.H..Análise térmica e perfil de ácidos graxos do óleo das amêndoas de faveleira (*Cnidoculus phyllacanthus* Pax. & K. Hoffm) com e sem espinho. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 7, n. 4, p. 154-162, 2012.

CECCHI, H. M. Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos. Campinas, Editora da Unicamp, p. 211, 1999.

CEREDA, M.P. Série Cultura de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas, Vol 1 - Propriedades Gerais do Amido. Fundação Cargill, São Paulo, p. 207, 2001.

CHATAKANONDA, P.; VARANIT, S.; CHINACHOTI, P.. Effect of crosslinking on thermal and microscopic transitions of rice starch. **LWT - Food Science and Technology**, v. 33, p. 276–284, 2000.

CHIU, C.; SOLAREK, D.. Modification of Starches. In J. BeMiller & R. Whistler (Eds.), **Starch Chemistry and Technology** (p. 629-655), 3ed.: Oxford, UK: Elsevier, Inc., 2009.

CHUNG, H., WOO, K.; LIM, S.. Glass transition and enthalpy relaxation of cross-linked corn starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, p. 9–15, 2004.

CRUZ, R.; EL DASH, A. A. M. Amido de chuchu (*Seichium edule*, Swartz). Efeito da fosfatação em sua viscosidade. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.18, n. 4, p. 371-378, 1984.

DAS, A. B.; SINGH, G.; SINGH, S., RIA, C.S. Effect of acetylation and dual modification on physico-chemical, rheological and morphological characteristics of sweet potato (*Ipomoea batatas*) starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, 3 ed., p. 725–732, 2010.

DAMODARAN, S; PARKIN, K.L.; FENNEMA, O. R. Química de Alimentos de Fennema. Porto Alegre: Artmed, 4 ed., 2010.

DEDAVID, B. A.. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostra: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico]/Berenice Anina Dedavid, Carmem Isse Gomes, Giovanna Machado – Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DEETAE, P.; SHOBSNGOB, S.; VARANYANOND, W.; CHINACHOTI, P.; NAIVIKUL, O.; VARAVINIT, S.. Preparation, pasting properties and freeze–thaw stability of dual modified crosslink-phosphorylated rice starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, p. 351–358, 2008.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G..Princípios e aplicações de análise térmicas. São Carlos: IQSC, 40 p., 2012.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. da.. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural** [Online], ISSN 0103-8478, 2008.

DETDUANGCHAN, N.; SRIDACH, W.; WITTAYA, T.. Enhancement of the properties of biodegradable rice starch films by using chemical crosslinking agents. **International Food Research Journal**, v. 21, n.3, p. 1225-1235, 2014.

DULONG, V.; LACK, S.; LE CERF, D.; PICTON, L.; VANNIER, J.P.; MULLE, G. Hyaluronan-based hydrogels particles prepared by crosslinking with trisodium trimetaphosphate. Synthesis and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v.57, p. 1–6, 2004.

ELLIS, R.P.; *et al.*. Starch production and industrial use (Review). **Journal of Science Food and Agriculture**, v.77, n. 3, p.289-311, 1998.

ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/quimicaead/files/2013/05/ESPECTROSCOPIA-NO-INFRAVERMELHO-PARTE1.pdf>>. Acesso: Julho, 2017.

FALADE, K. O.; OKAFOR, C. A.. Physicochemical properties of five cocoyam (*Colocasia esculenta* and *Xanthosoma sagittifolium*) starches. **Food Hydrocolloids**, v. 30, p. 173-181, 2013.

FALCÃO, M. A. *et al.* Fenologia e produtividade da fruta-pão (*Artocarpus altilis*) e da jaca (*A. heterophyllus*) na Amazônia central. **Acta Atlantica**, v. 31, n. 2, p. 179-191, 2001.

FDA. U.S. Food and Drug Administration. CFR - Code of Federal Regulations Title 21, 2016. Disponível em: <<https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfCFR/CFRSearch.cfm?fr=172.892>>. Acesso: Março, 2017.

FRANCO, C. M. L. *et al.* Introdução. In: _____. **Propriedades gerais do amido**. v. 1. Campinas: Fundação Cargill, 221 p. (Cultura de Tuberculosas Amiláceas Latino Americanas), 2001.

FREITAS, M. C. J.; TAVARES, D. Q.. Caracterização do grânulo de amido de bananas (*Musa* AAA-Nanicão e *Musa* AAB-Terra). **Ciência e Tecnologia Alimentos**, v. 25, n 2, 2005.

FRUTA-PÃO: UMA DAS MAIS IMPORTANTES FRUTAS ALIMENTARES DO MUNDO, 2013. Disponível em: <<https://papjerimum.blogspot.com.br/2013/09/fruta-pao-versatilidade-dessa-fruta-em.html>>. Acesso: Setembro, 2016.

GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P.M.. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, v. 32, p. 177-191, 1997.

GAO, F.; LI, D.; BI, C.; MAO, Z.; ADHIKARI, B.. Preparation and characterization of starch crosslinked with sodiumtrimetaphosphate and hydrolyzed by enzymes. **Carbohydrate Polymers**, v.103, p. 310– 318, 2014.

GERMANI, R. Características dos grãos e farinhas de trigo e avaliações de suas qualidades. Agroindústria de alimentos, **EMBRAPA**, 2008.

HECK, R. T.; VAZ, B. S.; FERREIRA, M. C.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. . Propriedades Viscoamilográficas dos géis de amidos de arroz, pinhão e milho com diferentes teores de goma xantana. IN: III Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão, 2011, Uruguaiana. Propriedades Vicoamilográficas dos géis de amidos de arroz, pinhão e milho com diferentes teores de goma xantana., v. 3, n. 2, 2011.

HIRSCH, J. B.; KOKINI, J. L. Understanding the Mechanism of Cross-Linking Agents (POCl₃, STMP, and EPI) Through Swelling Behavior and Pasting Properties of Cross-Linked Waxy Maize Starches. **Cereal Chemistry** V. 79, n. , p. 102–107, 2002.

HOOVER, R. Composition, molecular structure and physicochemical proprieties of tuber and roots starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 253-267, 2001.

HORNUNG, P. S.; LAZZAROTTO, S. R.da S.; SCHNITZLER, E.; LAZZAROTTO, M..Estudo da gelatinização do amido modificado de mandioca: potencial matéria-prima para a indústria papeleira. **Embrapa: comunicado técnico 344**, ISSN 1980-3982, 2014.

HUNG, P. V.; MORITA, N.. Effects of granule sizes on physicochemical properties of cross-linked and acetylated wheat starches. **Starch/Stärke**, v. 57, p. 413–420, 2005.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. São Paulo: **Instituto Adolfo Lutz**, 4^a ed., 1^a ed. digital, versão eletrônica, p. 1020, 2008.

JAYAKODY, L.; HOOVER, R. The effect of linterization on cereal starch granules. **Food Research International**, v.35, p. 665-680, 2002.

JONES, A. M. P., RAGONE , D.; RAGONE, N.G.; BERNOTAS, D.W.; MURCH, S.J.. Beyond the Bounty: Breadfruit (*Artocarpus altilis*) for food security and novel foods in the 21st Century. **Ethnobotany Research & Applications**, v. 9, p. 129-149, 2011.

KARMAKAR, R.; BAN, D. K.; GHOSH, U. Comparative study of native and modified starches isolated from conventional and nonconventional sources. **International Food Research Journal**, v. 21, n. 2, p. 597-602 , 2014.

KAUR, L.; SINGH, J.; SINGH, N.. Effect of cross-linking on some properties of potato (*Solanum tuberosum* L.) starches. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.86, p.1945–1954, 2006.

KITTIPONGPATANA, O. S.; KITTIPONGPATANA, N.. Preparation and physicochemical properties of modified jackfruit starches. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, p. 1766-1773, 2011.

KOH, S.P.; LONG, K..Comparison of physical, chemical and functional properties of broken rice and breadfruit starches against cassava starch. *Journal of Tropical Agriculture and Food Science*, v 40, n.2, p. 211–219 , 2012.

KOO ,S. H.; LEE, K. Y.; LEE, H. G.. Effect of cross-linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p.619-625, 2010.

KRAAK, A.. Industrial applications of potato starch products. **Industrial Crops and Products**, v. 1, p. 107-112, 1993.

LAWAL, O. S. Succinil and acetyl starch derivatives of a hybrid maize: physicochemical characteristics and retrogradation properties monitored by diferencial scanning calorimetry. **Carbohydrate Research**, v. 339, p. 2673-2682, 2004.

- LEACH, H. W.; MCGOWEN, L.; SCHOCH, T. J.. Structure of the starch granule I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, v. 36, p. 534, 1959.
- LEE, H.L., YOO, B.. Effect of hydroxypropylation on physical and rheological properties of sweet potato starch. **LWT - Food Science and Technology**. V. 44, p. 765-770, 2011.
- LEONEL, M.; JACKY, S; CEREDA, M.P.. Processamento industrial de fécula de mandioca e batata doce - um estudo de caso. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 3, 1998.
- LEONEL, M.; CEREDA, M. P..Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 1, p. 65-69, 2002.
- LIM, S.; SEIB, P. A..Preparation and Pasting Properties of Wheat and Corn Starch Phosphates. **Cereal Chemistry**, v. 70, n. 2, p.137-144, 1993.
- LIMA, B. N. B.; CABRAL, T.B.; NETO, R.P. C.; TAVARES, M. I. B.; PIERUCCI, A. P. T.. Estudo do Amido de Farinhas Comerciais Comestíveis. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 486-490, 2012.
- LIMBERGER, V. M.; SILVA, L. P.; SILVA, T.; COMARELA, C. G; PATIAS, L. D.. Modificação química e física do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 84-88, 2008.
- LIU, H.; L. RAMSDEN; CORKE, H.; KONG, H.. Physical properties of cross-linked and acetylated normal and waxy rice starch. **Starch/Stärke**, v. 51, n. 7, p. 249–252, 1999.
- LIU, X.; YU, L.; XIE, F.; LI, M.; CHEN, L.; LI, X. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of cornstarches with different amylose/amylopectin ratios. *Starch*, v. 62, p. 139-146, 2010.
- LIU, Z.; HAN, J.H.. Film-forming Characteristics of Starches. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 1, 2005.
- LOOS, P. J.; HOOD, L. F.; GRAHAM, H. D.. Isolation and characterization of starch from breadfruit. **Cereal Chemistry**, v. 58, n. 4, p. 282-286, 1981.
- LÓPEZ, O. V.; ZARITZKY, N. E.; GARCÍA, M. A.. Physicochemical characterization of chemically modified corn starches related to rheological behavior, retrogradation and film forming capacity. **Journal of Food Engineering**, v. 100, p. 160–168, 2010.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C.. Caracterização de polímeros: determinação do peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MASSOLA, B. C. P.; BIANCHINI, M. G. A. Análise de absorção de água e gordura das farinhas de amaranto em diferentes tratamentos térmicos. In: 64ª Reunião Anual da SBPC. Disponível em:<
<http://www.sbpcnet.org.br/livro/64ra/resumos/resumos/8687.htm>>. Acesso: Agosto, 2017.

MBOUGUENG, P.D.; TENIN, D.; SCHER, J.; TCHIÉGANG, C. Influence of acetylation on physicochemical, functional and thermal properties of potato and cassava starches. **Journal of Food Engineering**, v.108, p.320-326, 2012.

MENDES, M. L. M. *, BORA, P. S.; RIBEIRO, A. P. L.. Propriedades morfológicas e funcionais e outras características da pasta do amido nativo e oxidado da amêndoa do caroço de manga (*Mangifera indica* L.), variedade Tommy Atkins. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v.71, n. 1, p. 76-84, 2012.

MILADINOV, V.D.; HANNA, M.A.. Starch esterification by reactive extrusion. **Industrial Crops and Products**, v. 11, p. 51–57, 2000.

MIRHOSSEINI, H.; TAN, C.P.; HAMID, N.S.A.; YUSOF, S. Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on zeta-potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion. *Colloids and Surfaces A: hysicochemical and Engineering Aspects*, v.315, n.1-3, p.47- 56, 2008.

MOHAMED, S., HAMID, N. A.,; HAMID, M. A.. Food Components Affecting the Oil Absorption and Crispness of Fried Batter. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.78, p.39-45, 1998.

MOLAVI, H. *et al.* A review on biodegradable starch based film. **Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Science**, v. 4, n. 5, p. 456-461, 2015.

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

NABESHIMA, E. H.; GROSSMANN, M.V.E.. Functional Properties of pregelatinized and cross-linked cassava starch obtained by extrusion with sodium trimetaphosphate. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 347-353, 2001.

NUGENT, A. P.. REVIEW: Health properties of resistant starch. **British Nutrition Foundation Nutrition Bulletin**, v. 30, p. 27–54, 2005.

NUNES, L. B.; SANTOS, W. J.; CRUZ, R. S.. Rendimento de extração e caracterização química e funcional de féculas de mandioca da região do semi-árido baiano. **Alimentos e Nutrição**, v.20, n.1, p. 129-134, 2009.

- NWOKOCHA, L. M.; WILLIAMS, P.A.. Comparative study of physicochemical properties of breadfruit (*Artocarpus altilis*) and white yam starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 85 , p. 294–302, 2011.
- OLIVEIRA, T. M.; PIROZI, M. R.; BORGES, J. T. S.; GERMANI, R.; FONTES, M. P. F..Caracterização do amido de grão-de-bico (*Cicer arietinum* L.). **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 27-42 , 2009.
- OMOBUWAJO, T.O.; WILCOX, B.. Microbes associated with field spoilage of breadfruit. **Journal of Food Science and Technology**, v. 22, n. 4, p.135-178, 1989.
- PAIS, M.. Caracterização de polímeros. Polímeros/Aspectos Gerais, p 19-22, 2017. Disponível em: < <http://www.spq.pt/magazines/BSPQ/548/article/3000280/pdf>> Acesso: Junho, 2017.
- PARKER, R.; RING, S. G..Aspects of the Physical Chemistry of Starch. **Journal of Cereal Science**, v, 34, p.1–17, 2001.
- PASSAUER L.; BENDER H.; FISCHER S. Synthesis and characterisation of starch phosphates. **Carbohydrate Polymers**, 82, 809-814, 2010.
- PEREIRA , L. D.; ASCHERI, D. P. R.. Efeitos do tempo de reação em função da concentração de tripolifosfato de sódio sobre as propriedades físicas e químicas do amido da fruta-de-lobo (*solanum lycocarpum*). **Revista Agrotecnologia**, v.2, n.2, p.82-97, 2011.
- PEREIRA, S. C. L. *et al.* Análise do efeito prebiótico da farinha de fruta-pão (*Artocarpus Incisa*) sobre a microbiota intestinal de ratos Wistar. **Revista do Médico Residente**, v.12, n.1, p. 22-30, 2010.
- PETERSEN, K. et al. Potential of biobased materials for food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, p. 52-68, 1999.
- POLESI, L. F.. Amido resistente: aplicações e métodos de produção. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 211-222, 2011.
- POLÍMEROS: Introdução e conceitos fundamentais. PUC-RIO, Certificação digital n. 0312428/CB. Disponível em:< http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0312428_05_cap_02.pdf>. Acesso: Agosto, 2017.
- POLNAYA, F. J.; HARYADI; MARSENO, D. W.; CAHYANTO, M. N.. Effects of phosphorylation and cross-linking on the pasting properties and molecular structure of sago starch. **International Food Research Journal**, v. 20, n. 4, p.1609-1615, 2013.
- POLNAYA, F. J.; HARYADI; MARSENO, D. W.; CAHYANTO, M. N.. Preparation and Properties of Phosphorylated Sago Starches. **SAGO PALM**, v. 20, p. 3–11, 2012.
- RAGONE, D. Breadfruit *Artocarpus altilis* (Parkinson) Fosberg. Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. 10. Institute of Plant

Genetics and Crop Plant Research, Gatersleben/ International Plant Genetic Resources Institute, Rome, Italy, p. 77, 1997.

RATNAYAKE, W. S.; JACKSON, D. S.. Phase transition of cross-linked and hydroxypropylated corn (*Zea mays L.*) starches. **LWT - Food Science and Technology**, v.41, p. 346–358, 2008.

REDDY, N.; YANG, Y.. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, v. 118, p. 702–711, 2010.

RINCÓN. A. M., PADILLA, F. C.. Physicochemical properties of breadfruit (*Artocarpus Altilis*) starch from Margarita island, Venezuela. **ALAN**, v.54, n.4, 2004.

ROBERTS, S.A. ; CAMERON, R.E. The effects of concentration and sodium hydroxide on the rheological properties of potato starch gelatinization. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, p. 133-143, 2002.

ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L.. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Tecnologia Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 620-628, 2008.

SAJILATA M.G.; SINGHAL, R.S.; KULKARNI; P. R. Resistant Starch - A Review. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v. 5, 2006.

SANTANA, A. L.; MEIRELES, M. A. A.. New Starches are the Trend for Industry Applications: A Review. **Food and Public Health**, v. 4, n. 5, p. 229-241, 2014.

SANTOS, J.C.O.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G.; PRASAD, S.; SANTOS, A.V.. Food Engineering and Physical Properties Thermal Stability and Kinetic Study on Thermal Decomposition of Commercial Edible Oils by Thermogravimetry. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 4, 2002.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; RESCK, I. S.. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros**, v.20, n.1, 2010.

SCHOCH, T.J.; LEACH, H.W. Determination of absolute density. Liquid displacement. In: WHISTLER, R.L.; WOLFROM, M.L. Methods in carbohydrates chemistry. **Academic Press**, N.Y. v.4, p.101-103, 1964.

SIKARWAR, M. S.. A Review on *Artocarpus altilis* (Parkinson) Fosberg (breadfruit). **Journal of Applied Pharmaceutical Science**, v. 4 n. 8, p. 91-97, 2014.

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

SILVA, R. M.; FERREIRA, G. F.; SHIRAI, M. A.; HAAS, A. ; SCHERER, M. L. ; Célia FRANCO, M. L.; DEMIATE, I. M.. Características físico-químicas de amidos

modificados com permanganato de potássio/ácido láctico e hipoclorito de sódio/ácido láctico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, 2008.

SILVA, I. R. A.; ALBUQUERQUE, F. S. M.; AQUINO, J. S.; NETO, V. Q.. Efeito da modificação química por reação de cross-linking nas propriedades do amido de semente de abacate (*Persea americana* Mill). **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 31, n. 2, p. 295-308, 2013.

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

SINGH, J.; KAUR, L.; O.J. MCCARTHY. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications-A review. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 1–22, 2007.

SITOHY, M. Z.; EL-SAADANY, S. S.; LABIB, S. M.; ZAGAZIG, M. F. R.. Physicochemical Properties of Different Types of Starch Phosphate Monoesters. **Starch/Stärke**, v. 52, n. 4, p. 101-105, 2000.

SIVAK, M.N.; PREISS, J. Industrial Applications of starch. In: **Starch: Basic Science to biotechnology**, Advances in Food Nutrition Research. v. 41, p. 163-170, 1998.

SMITH, R.J.; CARUSO, J. Determination of phosphorous. In: BEMILLER, R. J. N.; WHISTLER, M. L.; WOLFROM, L.; SMITH, R. J. (Eds.). **Methods in Carbohydrate Chemistry**. New York: Academic Press, p. 42–44, 1964.

SOARES, G. A. *et al.* Blends of cross-linked high amylose starch/pectin loaded with diclofenac. **Carbohydrate Polymers**, v.91, p.135– 142, 2013.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE C. T.. Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.

SOUZA, P. M. S.; LOBO, F. A.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F.. Desenvolvimento de nanocápsulas de poli-ε-caprolactona contendo o herbicida atrazina. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 132-137, 2012.

STACH, 2006. Disponível em: <<https://cdavies.wordpress.com/2006/10/05/starch/>>. Acesso: Setembro, 2016.

STAHL, J.A.; LOBATO, L.P.; BOCHI, V.C.; KUBOTA, E.H.; GUTKOSKI, L.C.; EMANUELLI, T. Physicochemical properties of Pinhão (*Araucaria angustifolia*, Bert, O. Ktze) starch phosphates. **LWT- Food Science and Technology**, v. 40, p.1206–1214, 2007.

STAWASKI, D. New determination method of amylose content in potato starch. **Food Chemistry**, v. 110, p. 777-781, 2008.

SUKHIJA, S.; SINGH, S.; RIAR, C. S.. Effect of oxidation, cross-linking and dual modification on physicochemical, crystallinity, morphological, pasting and thermal characteristics of elephant foot yam (*Amorphophallus paeoniifolius*) starch. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 56-64, 2015.

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

THE BIOCHEMISTRY QUESTIONS. Polysaccharides. Disponível em: <<https://biochemistryquestions.wordpress.com/2008/09/26/polysaccharides/>> Acesso: Novembro, 2017.

TORRE-GUTIERREZ, L. de la; CHEL-GUERRERO, L. A.; BETANCUR-ANCONA, D.. Functional properties of square banana (*Musa balbisiana*) starch. **Food Chemistry**, v. 106, p.1138–1144, 2008.

VISAKH P. M.; AJI. P. M.; OKSMAN, K.; SABU, T.. Starch-based bionanocomposites: processing and properties.2012. Disponível em: <https://www.researchgate.net/figure/260175287_fig1_FIGURE-111-Chemical-structure-of-starch-with-amylose-and-amylopectin-units>. Acesso: Setembro, 2016.

WALTER, M.; SILVA, L. P.; EMANUELLI, T.. Amido resistente: características físico-químicas, propriedades fisiológicas e metodologias de quantificação. **Ciência Rural**, v. 35, n. 4, 2005.

WATTANACHANT, S.; MUHAMMAD, K.; HASHIM, D. M.; RAHMAN, R. A.. Effect of crosslinking reagents and hydroxypropylation levels on dual-modified sago starch properties. **Food Chemistry**, v.80, p.463–471, 2003.

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

WIKIWAND. Tripolifosfato de sódio. Disponível em: <http://www.wikiwand.com/es/Tripolifosfato_de_sodio> Acesso: Novembro, 2017.

WIMMER, A. C.S..**Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica**. 2007. 195 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

WOO, K. S; SEIB., P. A. Cross-Linked Resistant Starch: Preparation and Properties.. **Cereal Chemistry**, v. 79, n. 6, p. 819-825, 2002.

WOO, K.; SEIB, P. A.. Cross-linking of wheat starch and hydroxypropylated wheat starch in alkaline slurry with sodium trimetaphosphate. **Carbohydrate Polymers**, v. 33, p. 263-271, 1997.

YANG, J. H.; YU, J. G.; MA, X. F. Study on the properties of ethylenebisformamide and sorbitol plasticized corn starch (ESPTPS). **Carbohydrate Polymers**, v.66, p.110–116, 2006.

YONEMOTO, P. G.; CALORI-DOMINGUES, M. A.; FRANCO, C. M. L.. Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n.4, p.761-771, 2007.

YUAN, Y.; ZHANG, L.; DAI, Y.; YU, J.. Physicochemical properties of starch obtained from *Dioscorea nipponica* Makino comparison with other tuber starches. **Journal of Food Engineering**, v.82, n. 4, p. 436-442, 2007.

ZAVAREZE, E. R.. Caracterização química e rendimento de extração d amido de arroz com diferentes teores de amilose. **Brazilian Journal of Food Technology**, II SSA, 2009.