

MODIFICAÇÃO ÁCIDA DE AMIDO DE MILHO E SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.

Paula Christina Koike, Célia Maria Landi Franco, Ciência e Tecnologia de Alimentos, Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biologia, Letras e Ciências Exatas, Campos São José do Rio Preto.

O amido é a principal substância de reserva nas plantas superiores, fornecendo de 70 a 80% das calorias consumidas pelo homem. Os depósitos permanentes do amido nas plantas ocorrem nos órgãos de reserva como é o caso de grãos em cereais e de tubérculos e raízes (LEONEL; CEREDA, 2002).

O grânulo de amido é constituído principalmente de dois biopolímeros: a amilose, um homopolímero de unidades de glicose ligadas por ligações α - (1-4); e a amilopectina, um homopolímero de glicose ramificado com ligações α - (1-4) e α - (1-6) nos pontos de ramificação (SRICHUWONG et al., 2005).

As razões que levam à modificação dos amidos são: modificar as características de cozimento, diminuir a retrogradação, reduzir a tendência das pastas em formar géis, aumentar a estabilidade das pastas ao resfriamento e congelamento, aumentar a transparência das pastas ou géis, melhorar a textura das pastas ou géis, melhorar a formação de filmes, aumentar a adesividade, adicionar grupamentos hidrofóbicos e introduzir poder emulsificante. (FRANCO et al., 2001).

Amidos podem ser modificados química, física e enzimaticamente. Amidos hidrolizados por ácido são produzidos quando uma suspensão concentrada (30- 40%) de sólidos de amido é tratada com ácido em temperaturas abaixo da de gelatinização (30 – 60°C) durante uma ou mais horas de reação (BETANCUR; CHEL, 1997). Quando a viscosidade ou o grau de conversão desejado é atingido, o ácido é neutralizado e o amido recuperado. A hidrólise pode ser controlada pela concentração do ácido, pelo tempo de reação ou pela temperatura (WANG et al., 2003). Os ácidos mais comumente utilizados são o ácido clorídrico e o ácido sulfúrico (BETANCUR; CHEL, 1997).

A modificação ácida altera as propriedades físico-químicas do amido sem destruir a estrutura do grânulo. Essas alterações físico-químicas do amido diferem de acordo com sua origem e as condições da preparação da hidrólise. Os amidos tratados por ácido têm a taxa de retrogradação e a temperatura de gelatinização aumentada durante o processo de hidrólise. Aumenta também a solubilidade e a força do gel diminuindo seu poder de inchamento e o grau de viscosidade do amido (WANG et al., 2003; THIRATHUMTHAVORN; CHAROENREIN, 2005; LAWAL et al., 2005).

Este trabalho tem como objetivo estudar a modificação ácida do amido de milho a 54°C, utilizando diferentes tempos de hidrólise (1, 3, 5 e 8 horas), e o efeito desta modificação nas suas propriedades físico-químicas.

As análises de umidade, cinzas, proteína e lipídios foram realizadas de acordo com os métodos oficiais da Association of Official Analytical Chemists, 1975.

O amido modificado de milho foi preparado em triplicata de acordo com a metodologia descrita por Lin, Lee, Chang (2005).

A determinação da solubilidade seguiu a metodologia descrita por Lin; Lee; Chang (2003).

As propriedades de pasta dos amidos de milho natural e modificados foram determinadas utilizando um Rápido Viscoanalisador RVA-4, de acordo com procedimento descrito por Franco et al. (2002), com modificações.

As propriedades térmicas do amido natural e dos hidrolizados foram determinadas utilizando um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) de acordo com método descrito por Franco et al. (2002), com modificações.

O delineamento experimental adotado para os experimentos foi o inteiramente casualizado, sendo cada tratamento composto por três repetições. Os dados foram avaliados através do programa ESTAT – Sistema para Análises Estatísticas, versão 2.0, pela análise de comparação de médias pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Após a extração, os amidos obtidos apresentaram-se na forma de pós finos, homogêneos e brancos.

A umidade encontrado no amido de milho natural foi de 11,43%, ideal para o armazenamento. A máxima porcentagem para um armazenamento seguro é de 13% para que não facilitar o crescimento microbiano (MOORTHY, 2002)..

A porcentagem de proteína no amido de milho natural encontra-se abaixo de 1%. Baixas porcentagens de proteína evitam a reação de Maillard bem como indicam a pureza do amido (SANGUILÁN et al., 2006).

Valor de lipídio abaixo de 1% é comum em amidos de milho. Altos valores podem afetar a temperatura de gelatinização do amido ou as propriedades de pasta, devido a formação do complexo amilose-lipídio a altas temperaturas (SANGUILÁN et al., 2006).

A porcentagem de rendimento após hidrólise ácida foi relativamente alta e esteve na faixa de 91%. Não houve diferença significativa na porcentagem de recuperação do amido com o aumento do tempo de hidrólise nas condições deste experimento o que pode ser devido às condições brandas de tratamento.

Os valores de solubilidade aumentaram progressivamente com a temperatura. Segundo Saguilán et al (2006), a temperaturas próximas a 70°C (próximas a temperatura inicial de gelatinização do amido), alguns componentes do amido, como a amilose, começam a se solubilizar aumentando a solubilidade do amido. Os valores de solubilidade aumentaram continuamente até valores máximos atingidos a temperatura de 95°C. Entre as temperaturas de 75-95°C, as pontes de hidrogênio são rompidas e os grânulos de amido começam a perder sua estrutura, aumentando conseqüentemente a solubilização da amilose.

A solubilidade dos grânulos aumentou com a hidrólise, como esperado. Para a temperatura de 65°C, após 1 hora de tratamento, o tempo não mais influenciou a solubilidade do amido, porém, a partir de 75°C houve um acentuado aumento da solubilidade com o tempo de hidrólise. Os amidos hidrolisados têm seu peso molecular reduzido pelo tratamento ácido, tornando-os mais solúveis em condições de gelatinização.

O amido de milho apresentou uma temperatura de pasta alta (82,25°C) e uma viscosidade máxima de 225 RVU que é considerada baixa quando comparada com a de amido de tubérculos. Essas características podem ser explicadas pelos elevados teores de amilose, lipídios e fosfolipídios que formam complexos de amilose-lipídio neste amido, reduzindo a capacidade de ligação com a água e aumentando a opacidade de pastas de amido (Tester & Morrisson, 1990). Este amido também apresentou elevada tendência à retrogradação (98 RVU). Segundo Thomas e Atwell (1999), o alto teor de amilose de grande peso molecular do amido de milho seria responsável pela alta tendência a retrogradação deste amido.

A hidrólise naturalmente provocou diminuição nas viscosidades de pasta dos amidos que foi mais intensa com o aumento no tempo de hidrólise. O decréscimo do pico de viscosidade observado no perfil de viscosidade para os amidos hidrolisados já era esperado, uma vez que a hidrólise ácida ataca preferencialmente a região amorfa do grânulo reduzindo o peso molecular da amilose e da amilopectina (BETANCOUR; CHEL, 1997) .

Esses resultados confirmaram a alta solubilidade dos amidos hidrolisados e indicaram que os grânulos hidrolisados foram facilmente rompidos quando aquecidos em água.

A retrogradação dos amidos modificados também diminuiu com o tempo de hidrólise pois quanto menores as cadeias de amilose menor a sua capacidade de reassociação (THIRATHUMTHAVORN; CHAROENREIN, 2005)

O amido de milho natural apresentou temperaturas de gelatinização inicial, de pico e final de 65,80, 70,53 e 74,38 °C, respectivamente e uma variação de entalpia de 10,08 J/g. Estes valores encontram-se dentro do intervalo apresentado por diferentes autores. Sanguilán, (2006), relata que a alta temperatura de gelatinização do amido de milho natural é devido à alta proporção de longas cadeias de amilopectina, que podem formar longas duplas hélices que podem requerer uma maior temperatura para a completa dissociação.

As temperaturas inicial, de pico e final de gelatinização aumentaram com o tempo de hidrólise dos amidos. Estes resultados concordam com aqueles de Thirathumthavorn e Charoenrein (2005) e

Atichokudomchai et al (2002) que submeteram amido de arroz e mandioca, respectivamente à hidrólise ácida. Atichokudomchai et al (2002) mostraram que as temperaturas de gelatinização e entalpia aumentam quando menores concentrações de ácido e menores tempos de hidrólise eram observados. Quando a concentração do ácido e o tempo de hidrólise aumentavam, as temperaturas de gelatinização e entalpia diminuíam. Segundo estes autores, a hidrólise ácida apresenta um padrão de degradação de dois estágios. Na primeira fase da hidrólise ácida ocorre uma rápida degradação das moléculas de amilose e amilopectina que fazem parte da fase amorfa do grânulo e conseqüentemente há um aumento na cristalinidade relativa do amido.

As temperaturas iniciais e de pico aumentam na medida em que a fase amorfa é degradada ocorrendo uma reorganização da estrutura cristalina fazendo com que essas regiões necessitem de maiores temperaturas para se romper. Na segunda fase, uma degradação mais lenta acontece, a qual corresponde à degradação das áreas cristalinas. Neste trabalho, as condições de hidrólise não foram suficientes para atingirmos a segunda fase da hidrólise, o que pode ser demonstrado pelo aumento das temperaturas de gelatinização dos amidos hidrolisados, mesmo quando o tempo de hidrólise chegou a 8 horas.

A entalpia de gelatinização também aumentou nos amidos modificados de 10,08 para 12,5 J/g. Segundo Tester, Debon e Karkalas (1998), se a entalpia de gelatinização aumenta em relação à entalpia do amido natural, isto significa em um aumento no número de duplas hélices presentes no amido ou um aumento na estabilização das pontes de hidrogênio produzindo cristais mais perfeitos. A hidrólise ácida, degradando as regiões amorfas pode provocar uma reorganização das áreas cristalinas, provocando aumento na entalpia de gelatinização.

Até o momento pode-se concluir que o amido natural utilizado neste experimento apresentou elevado grau de pureza.

A porcentagem de recuperação do amido após hidrólise foi alta chegando a 91%. O tempo de hidrólise adotado neste experimento não alterou o rendimento.

A solubilidade dos amidos tratados aumentou consideravelmente com a hidrólise chegando a 87,98% quando determinada a 95°C, após 8 horas de hidrólise.

Os valores de viscosidade do amido diminuíram com o tempo de hidrólise confirmando a alta solubilidade do amido tratado.

A temperatura de gelatinização (inicial, de pico e final) e a entalpia aumentaram com a hidrólise.

Referências Bibliográficas

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 12^a ed, Washington, 1975.

ATICHOKUDOMCHAI, N.; VARAVINIT, S.; CHINACHOTI, P. Gelatinization transitions of acid-modified tapioca starches by Differential Scanning Calorimetry (DSC). **Starch/Stärke**, v.54, p.296-302, 2002.

BETANCUR, A.D.; CHEL, G.L. Acid hydrolysis and characterization of *Canavalia ensiformis* starch. **J. Agric. Food Chem.**, v.45, p.4237-4241, 1997.

FRANCO, C.M.L. et al. Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas. **Fundação Cargill**, v.1, 224p, 2001.

FRANCO, C. M. L.; WONG, K. S.; YOO, S.; JANE, J. Structural and Functional Characteristics of Selected Soft Wheat Starches. **Cereal Chem.**, v. 79, p. 243-248, 2002.

LAWAL, O.S.; ADEBOWALE, K.O.; OGUNSANWO, B.M.; BARBA, L.L.; ILO, N.S. Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: functional characteristics, wide-angle X-ray

diffractometry and thermal properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.35, p.71-79, 2005.

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

LIN, J.H.; LEE, S.Y.; CHANG, Y.H. Effect of acid-alcohol treatment on the molecular structure and physicochemical properties of maize and potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v.53, p.475-482, 2003.

LIN, J.H.; LII, C.Y.; CHANG, Y.H. Change of molecular structures of waxy maize and potato starches after treated in alcohols with or without hydrochloric acid. **Carbohydrate Polymers**, v.59, p.507-515, 2005.

MOORTHY, S.N. Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: A review. **Starch/Stärke**, v.54, p.559-592, 2002.

SAGUILÁN, A.A.; MONTEALVO, G.M.; FERIA, J.S.; PERÉZ, L.A.B. Thermal and viscoelastic properties of starch gels from maize varieties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.86, p.1078-1086, 2006.

SRICHUWONG, S.; ISONO, N.; MISHIMA, T.; HISAMATSU, M. Structure of lintnerized starch is related to X-ray diffraction pattern and susceptibility to acid and enzyme hydrolysis of starch granules. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.37, p.115-121, 2005.

TESTER, R. F.; MORRISON, W. R. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effect of amylopectin, amylose and lipids. **Cereal chemistry** 67: 551-559; 1990.

THIRATHUMTHAVORN, D.; CHAROENREIN, S. Thermal and pasting properties of acid-treated rice starches. **Starch/Stärke**, v.57, p.217-222, 2005.

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

WANG, Y.J.; TRUONG, V.D.; WANG, L. Structures and rheological properties of corn starch as affected by acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v.52, p.327-333, 2003.

Bolsa: FAPESP