

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS E AGRÍCOLA

RETROGRADAÇÃO DE GÉIS DE AMIDO DE MILHO:
INFLUÊNCIA DE AÇÚCARES, LÍPIDES E TIPOS
DE AMIDO

Rogério Germani
Eng. Químico

ORIENTADORA

Dra. DÉLIA RODRIGUEZ AMAYA

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Campinas - S.P. - 1981

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Dedico à meus pais, Emílio e Elza, à minha esposa, Maria Cristina e a minha filha Diana, pelo amor, compreensão e estímulo.

AGRADECIMENTOS

À Dra. Délia Rodrigues Amaya, pelo estímulo, dedicação e paciência demonstrados durante a orientação desta tese.

Ao Dr. César F. Ciacco, pela sua inestimável amizade e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela concessão da bolsa.

Ao Dr. William J. da Silva, pelas amostras de milho, Amilose Extender e Waxy.

À Germani-Cia Paranaense de Alimentos, pelas amostras de milho Normal e farinha de milho.

Ao Dr. Walter Esteves, pelas amostras dos lípidos.

À Ana Lourdes Gândara, pelas colaborações prestadas no laboratório de tecnologia.

Aos colegas Manoel Artigas Schirmer, Renato Cruz, Yoon Kil Chang, e Evódio Vilela, assim como também a todos que, direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para a execução deste trabalho.

ÍNDICE

	pág.
ÍNDICE DE TABELAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ii
RESUMO.....	v
SUMMARY.....	vi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1. Definição e Transformação Decorrentes da Retrograda- ção.....	2
2.2. Avaliação da Retrogradação.....	4
2.3. Fatores que Influenciam a Retrogradação.....	6
2.3.1. Amilose e amilopectina.....	6
2.3.2. Umidade.....	9
2.3.3. Temperatura de estocagem.....	10
2.3.4. Açúcares.....	11
2.3.5. Lípides.....	12
2.3.6. Outros fatores.....	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1. Materiais.....	23
3.1.1. Matéria prima.....	23
3.1.2. Reagentes.....	23
3.1.3. Aparelhos e equipamentos.....	24
3.2. Determinações da Composição Química das Matérias Primas.	24
3.2.1. Umidade.....	24
3.2.2. Proteína.....	24
3.2.3. Cinzas.....	25
3.2.4. Gordura.....	25

	pág.
3.2.5. Fibras.....	25
3.2.6. Amilose.....	25
3.2.7. Extração dos açúcares.....	25
3.2.7.1. Açúcares totais.....	26
3.2.7.2. Açúcares redutores.....	26
3.2.8. Determinação de ácidos graxos livres.....	26
3.2.9. Determinação de monoglicerídeos.....	26
3.2.10. Determinação de diglicerídeos.....	26
3.2.11. Determinação da composição de ácidos graxos.....	26
3.3. Métodos Experimentais.....	27
3.3.1. Extração de amido.....	27
3.3.2. Preparação da suspensão de amido.....	28
3.3.2.1. Preparação das misturas de amido:água:açúcar.....	28
3.3.2.2. Preparação das misturas de amido:água:lípide.....	28
3.3.3. Preparação da suspensão de farinha de milho.....	29
3.3.3.1. Preparação das misturas de farinha de milho:água: açúcar.....	29
3.3.3.2. Preparação das misturas de farinha de milho: água: lípide.....	29
3.3.3.3. Preparação das misturas de farinha de milho: água: amido.....	29
3.3.4. Gelatinização da suspensão de amido e farinha de mi lho.....	31
3.3.5. Retrogradação dos géis.....	31
3.3.6. Medida do módulo de elasticidade.....	31
3.3.7. Obtenção do módulo de elasticidade.....	32

	pág.
3.3.8. Cálculo do expoente de Avrami, constante de velocidade e de tempo.....	33
3.3.9. Propriedades da pasta dos amidos.....	36
3.3.9.1. Preparação das misturas de amido:água:açúcar.....	38
3.3.9.2. Preparação das misturas de amido: água:lípide....	38
4. RESULTADOS	39
4.1. Características das Matérias Primas.....	39
4.1.1. Características dos amidos.....	39
4.1.2. Características da farinha.....	39
4.1.3. Características dos lípides.....	39
4.2. Variações do Módulo de Elasticidade (força/deformação) com o tempo.....	44
4.2.1. Amido Normal.....	44
4.2.2. Amido Amilose Extender.....	50
4.2.3. Amido Waxy.....	50
4.2.4. Farinha.....	55
4.3. Expoente de Avrami e Constante de Velocidade.....	60
4.3.1. Amido Normal.....	63
4.3.2. Amido Amilose Extender.....	63
4.3.3. Amido Waxy.....	66
4.3.4. Farinha.....	66
4.4. Propriedades da Pasta de Amidos Puros.....	66
4.5. Propriedades da Pasta de amido com adição de açúcares e lípides.....	69
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	84
5.1. Retrogradação dos Géis de Amido e Farinha de milho durante Estocagem.....	84

	pág.
5.1.1. Mecanismo de cristalização.....	84
5.1.2. Influência dos açúcares.....	84
5.1.3. Influência dos lípides.....	86
5.1.4. Influência dos amidos.....	88
5.2. Comportamento das Pastas de Amido durante a Gelatini- zação e subsequente Resfriamento.....	89
5.2.1. Influência dos açúcares.....	90
5.2.2. Influência dos lípides.....	93
6. CONCLUSÕES.....	95
7. SUGESTÕES.....	97
8. BIBLIOGRAFIA.....	98

ÍNDICE DE TABELAS

	pág.
1. Valores de expoente de Avrami para os vários tipos de nucleação.....	35
2. Composição dos amidos de milho Normal, Amilose Extender e Waxy.....	40
3. Composição da farinha de milho.....	41
4. Porcentagem de ácidos graxos livres, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos nos lípides.....	42
5. Composição de ácidos graxos nos lípides.....	43
6. Efeito dos açúcares e lípidos no módulo inicial e limite, expoente de Avrami, constante de velocidade e de tempo dos géis de amido Normal.....	64
7. Efeito dos açúcares e lípidos no módulo inicial e limite, expoente de Avrami, constante de velocidade e de tempo dos géis de amido Amilose Extender.....	65
8. Efeito dos açúcares e lípidos no módulo inicial e limite, expoente de Avrami, constante de velocidade e de tempo dos géis de amido Waxy.....	67
9. Efeito dos açúcares, lípidos e amidos no módulo inicial e limite, expoente de Avrami, constante de velocidade e de tempo dos géis de farinha de milho.....	68
10. Efeito dos açúcares e lípidos nas propriedades da pasta do amido Normal.....	83

ÍNDICE DE FIGURAS

	pág.
1. Tubos usados para a gelatinização das suspensões de amido e farinha.....	30
2. Faca de acrílico usada nas medições dos módulos de elasticidade.....	30
3. Curva obtida no Instron.....	32
4. Desenvolvimento do módulo de elasticidade (força/de formação) com o tempo, de géis de amido Normal, com a adição de 18% (P/V) de açúcar.....	45
5. Desenvolvimento do módulo de elasticidade (força/de formação) com o tempo, de géis de amido Normal, com a adição de 36% (P/V) de açúcar.....	46
6. Desenvolvimento do módulo de elasticidade (força/de formação) com o tempo, de géis de amido Normal, com a adição de 1% (P/P base seca) de lípido.....	47
7. Desenvolvimento do módulo de elasticidade (força/de formação) com o tempo, de géis de amido Normal, com a adição de 2% (P/P base seca) de lípido.....	48
8. Desenvolvimento do módulo de elasticidade (força/de formação) com o tempo, de géis de amido Normal, com a adição de 6% (P/P base seca) de lípido.....	49
9. Desenvolvimento do módulo de elasticidade (força/de formação) com o tempo, de géis de amido Amilose Extender, com a adição de 18% (P/V) de açúcar.....	51

	pág.
10. Desenvolvimento do módulo de elasticidade (força/de <u>forma</u> ção) com o tempo, de géis de amido Amilose Ex <u>ten</u> der, com a adição de 2% (P/P base seca) de lípide....	52
11. Desenvolvimento do módulo de elasticidade (força/de <u>forma</u> ção) com o tempo, de géis de amido Waxy, com a adição de 18% (P/V) de açúcar.....	53
12. Desenvolvimento do módulo de elasticidade (força/de <u>forma</u> ção) com o tempo, de géis de amido Waxy, com a adição de 2% (P/P base seca) de lípide.....	54
13. Desenvolvimento do módulo de elasticidade (força/de <u>forma</u> ção) com o tempo, de géis de farinha de milho , com a adição de 1M (18% P/V) e 2M (36% P/V) de glicose, 1M (36% P/V) de sacarose e 6% (P/P base seca) de lípide.....	56
14. Desenvolvimento do módulo de elasticidade (força/de <u>forma</u> ção) com o tempo, de géis de farinha de milho , com a adição de 20% (P/P) de amido, em relação a mat <u>é</u> ria seca total.....	58
15. Variação do módulo de elasticidade inicial e final , dos géis de farinha de milho, em função da umidade...	61
16. Valores de $\ln (E_L - E_t)$ em função do tempo para os géis de amido e farinha de milho.....	62
17. Amilograma das suspensões de amido Normal, Amilose Ex <u>ten</u> der e Waxy.....	70
18. Amilogramas das suspensões de amido Normal, com a ad <u>i</u>	

	pág.
ção de 0,5M (9% P/V de glicose e 18% P/V de sacarose e maltose) de açúcar.....	73
19. Amilogramas das suspensões de amido Normal, com a adição de 1M (18% P/V de glicose e 36% P/V de sacarose e maltose) de açúcar.....	75
20. Amilogramas das suspensões de amido Normal, com a adição de 1% (P/P base seca) de lípide.....	77
21. Amilogramas das suspensões de amido Normal, com a adição de 2% (P/P base seca) de lípide.....	79
22. Amilogramas das suspensões de amido Normal, com a adição de 6% (P/P base seca) de lípide.....	81

RESUMO

A retrogradação de géis concentrados (amido-água) de 3 tipos de amido (extraídos de 3 variedades de milho: Normal, Amilose Extender e Waxy) e a influência de 3 tipos de açúcares (sacrose, maltose e glicose) e 4 tipos de triglicerídeos (TCM, Láurico, Babaçu e Gordura) foram investigados através da medida do módulo de elasticidade. A teoria de Avrami para a cristalização de polímeros foi utilizada para estudar a cinética de retrogradação. A cristalização dos géis, em todos os casos estudados, ocorreu através de uma nucleação instantânea seguida de um crescimento unidimensional. Dos 3 amidos estudados, o amido Waxy foi o que apresentou os menores valores de velocidade de retrogradação, enquanto que os lípides a diminuíram, sendo estes efeitos proporcionais à concentração. A atuação dos açúcares parece relacionada com o tamanho da molécula e/ou número de hidroxilas do açúcar. Dentre os lípides, o TCM foi o mais efetivo em retardar a retrogradação.

Estudos com géis de farinha de milho Normal, indicaram comportamento semelhante aos dos géis de amido com respeito ao efeito de açúcares e lípides na retrogradação. Além disso, a velocidade de retrogradação destes géis foi aumentada pela adição de amido Normal e amido Amilose Extender e diminuída pelo amido Waxy.

A influência dos mesmos açúcares e lípides em sistemas diluídos de amido Normal-água, foi também estudada através do visco-amilógrafo Brabender. Os açúcares retardaram tanto a fase de gelatinização como a de resfriamento. Entretanto, os lípides não alteraram a fase de gelatinização mas modificaram a curva de resfriamento.

SUMMARY

The retrogradation of concentrated gels (starch-water) of 3 types of starch (extracted from 3 varieties of corn: Normal, Amylose Extender and Waxy) and the influence of 3 types of sugar (sucrose, maltose and glucose) and 4 types of triglycerides (TCM, Lauric, Babassu and Shortening) were investigated through the determination of the elastic modulus. Avrami's theory for polymer crystallization was utilized to study the kinetics of retrogradation. The crystallization of the gels, in all cases studied, occurred through instantaneous nucleation followed by rod-like growth of crystals. Of the 3 starches studied, the Waxy starch presented the lowest values for the rate of retrogradation. The velocity of retrogradation was increased by the sugars and lowered by the lipids, such effects being proportional to the concentration. The action of the sugars appeared to be related to the size of the molecule and/or the number of hydroxyl groups of the sugar. Among the lipids, TCM was the most effective in retarding retrogradation.

Studies with gels of Normal corn flour indicated a behavior similar to that of the starch gels with respect to the effect of sugars and lipids on retrogradation. Moreover, the rate of retrogradation of these gels was increased by the addition of Normal and Amylose Extender starches and diminished by Waxy starch.

The influence of the same sugars and lipids in dilute Normal starch-water systems was also studied with a Brabender Amylograph. The sugars retarded the gelatinization as well as the cooling phase. On the other hand, the lipids did not affect the gelatinization but modified the cooling-curve.

1. INTRODUÇÃO

A retrogradação é considerada como a causa mais importante do envelhecimento do pão e das mudanças reológicas de outros alimentos previamente cozidos e contendo amido, tais como sopas, ervilhas e alimentos infantis enlatados. Entre as manifestações desse processo estão o aumento de rigidez, a exudação de água (sinerese) e o aumento de turbidez.

Praticamente, desde o século passado, muitas investigações foram realizadas com a finalidade de melhorar nossos conhecimentos deste fenômeno, bem como descobrir meios de modificar seus efeitos. No entanto, nosso entendimento atual da sua natureza ou seu mecanismo e a influência de vários fatores intrínsecos ou não, repousa em especulações.

A maioria dos trabalhos realizados nesta área utilizaram amido e farinha de trigo, a fim de relacionar a retrogradação com as mudanças que ocorrem no envelhecimento do pão. Poucos trabalhos visando a retrogradação de amido de milho foram realizados e não temos conhecimento de nenhum estudo utilizando farinha de milho.

O presente trabalho foi feito com os seguintes objetivos:

1. Investigar a influência de vários triglicerídeos e açúcares na cinética de retrogradação durante a estocagem de géis feitos com amido de milho (de conteúdo variável de amilose e amilopectina) e farinha de milho.

2. Investigar a influência dos mesmos componentes na fase de cozimento e subsequente resfriamento de soluções de amido de milho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com o objetivo de melhor entender a retrogradação do amido, e os fenômenos que a influenciam, uma revisão bibliográfica foi efetuada enfatizando os fatores mais importantes da mesma.

2.1. Definição e Transformações Decorrentes da Retrogradação

O termo "retrogradação" aparentemente foi utilizado pela primeira vez por Lindet em 1902 para descrever as mudanças nas substâncias amiláceas do pão. O mesmo termo foi empregado mais tarde por Maquenne e Roux (1905) para designar vários fenômenos de insolubilização do amido (86).

Collison (20) definiu a retrogradação como sendo as mudanças espontâneas que ocorrem em soluções, pastas ou géis de amido durante o envelhecimento. A retrogradação é um presumível retorno ao estado natural do amido. Entretanto, o amido retrogradado não pode ser gelatinizado, embora ele possa ser ressolubilizado pelo aquecimento a altas temperaturas efeito este, maior na amilopectina do que na amilose (96).

A retrogradação ocorre principalmente pelo agrupamento das partes lineares da molécula de amido através de pontes de hidrogênio formadas entre os grupos hidroxilos em moléculas adjacentes de amido e que ocasiona a formação de géis ou precipitados insolúveis (87). Soluções de baixa concentração de amido (cerca de 2% ou menos) tornam-se progressivamente turvas devido à agregação da molécula de amido (20) formando uma partícula grande demais para permanecer em solução (86). Pasta de alta concentração forma um

da molécula de amido (20) formando uma partícula grande demais para permanecer em solução (86). Pasta de alta concentração forma um gel com o esfriamento (20,96), que se torna mais opaco e rígido com o envelhecimento, frequentemente acompanhados de exudação de umidade (96).

Uma das primeiras indicações de retrogradação é o aumento da resistência do amido à hidrólise pelas enzimas amilolíticas e pelos ácidos minerais. Pode ser notado também um aumento de opacidade de soluções de amido gelatinizado e perda de habilidade de formar complexos azuis com iodo (20).

Amido retrogradado é pouco solúvel em água à temperatura ambiente e é disperso somente com muita dificuldade, especialmente se ele foi seco previamente. Entretanto, dissolve-se em hidróxido de sódio ou potássio, mesmo à temperatura ambiente, embora acompanhado de alguma despolimerização (20). O grânulo retrogradado não sofre um entumescimento adicional quando é reaquecido a altas temperaturas (53).

A retrogradação é, basicamente, um processo de cristalização das moléculas de amido (20,94,96). As cadeias macromoleculares do amido disperso pela gelatinização provavelmente entram em contacto e através de rearranjos espaciais são formadas pontes de hidrogênio intra ou intermoleculares, dando origem a macro cristais. A água que envolve o amido disperso vai ser deslocada enquanto que ligações amido-amido são formadas (96).

Holló e Szejtli (37) visualizaram a retrogradação essencialmente como uma transferência de pontes de hidrogênio. A amilose é solúvel em água e forma complexos de inclusão somente quan-

do pontes de hidrogênio existem entre hidroxilas primárias e secundárias em voltas vizinhas de uma estrutura helicoidal. Quando estas pontes são quebradas e reformadas entre várias moléculas ou dentro da mesma molécula, mas não entre voltas vizinhas, o processo torna-se caracterizado como retrogradação. Holló et al (36) sugeriram que a retrogradação da amilose se processa em três etapas:

1. Estiramento da cadeia devido à quebra das ligações intramoleculares as quais mantêm a configuração helicoidal.
2. Perda da água ligada, seguida por uma reorientação adequada das moléculas.
3. Formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas adjacentes.

Os primeiros dos estágios requerem energia, mas isso é mais do que compensado pela aquisição de energia do terceiro estágio, portanto o processo completo é exotérmico.

2.2. Avaliação da Retrogradação

Vários métodos poderiam ser empregados para avaliar a retrogradação em produtos amiláceos. Dentre eles, os mais importantes são o módulo de elasticidade, difração de raio-x e análise térmica diferencial.

A relação entre módulo de elasticidade e tempo de estocagem foi utilizado por Cornford (23) para determinar as variações no miolo de pão à diferentes temperaturas de estocagem. Utilizando o módulo de elasticidade como medida da retrogradação Cornford (23) mostrou que a teoria de Avrami (2,3,4) para a cristalização

de polímeros poderia ser aplicada à retrogradação de géis de amido. Determinando os módulos de elasticidade através das medidas de firmeza no Instron Universal, Kim e D'Appolonia utilizaram extensivamente este método para estudar a influência da temperatura de estocagem (46), a influência de diferentes concentrações de proteína no pão (45) e a influência de pentosanas em pães (47) e em géis de amido de trigo (44). Também usando o Instron como aparelho medidor do módulo de elasticidade e a teoria de Avrami (2,3,4) para a cinética, a retrogradação foi seguida por Brennan e Sodah-Ayernor (13) em farinha reconstituída e desidratada de inhame (*Discorea rotundata*). Posteriormente, o módulo de elasticidade e a teoria de Avrami foram utilizados para o estudo da influência do tamanho das cadeias externas da amilopectina (17), tipos de íons (18) e tipos de açúcares (59), na retrogradação de géis de amido. Malkki et al (58) utilizaram esta mesma metodologia para acompanhar as mudanças que ocorrem em pães estocados congelados.

Com padrões de raio-x, pode-se determinar a porcentagem de formação do padrão-B e difração, o qual é o padrão dado pelo amido retrogradado (95). Kalb e Sterling (39) utilizaram esta transformação para determinar a influência da variação da temperatura de gelatinização em géis de amido. Zobel e Senti (108) investigaram o problema do envelhecimento do pão com a adição de amido de ligações cruzadas através dessa metodologia. Hellman et al (33) observaram estes padrões em géis a diferentes conteúdos de água, enquanto que Brennan e Sodah-Ayernor (13) determinaram a cinética de retrogradação em farinha de inhame, utilizando a teoria de Avrami (2,3,4). Já Sterling (94) usou este método para avaliar a

extensão da retrogradação em géis de amido de propriedades reológicas conhecidas, estocados até 60 dias.

Como a cristalização do amido é uma mudança térmica, a qual pode ser revertida, a análise térmica diferencial (d.t.a.) registra a quantidade de calor necessária para "fundir" o amido retrogradado e indica a temperatura na qual a mudança de fase ocorre (61). Com esse método se pode seguir também a cinética de retrogradação como fez McIver et al (61) em géis de amido ou Colwell et al (21) para determinar o efeito de temperatura de estocagem de géis de trigo.

Outros métodos já foram utilizados, tais como o "Bloom Gelometer" (27,28,30,73,74), "Baker Compressimeter" (72,80) e outros (9,11,12,19,41,49,81,91,93,94,104,107) em estudo, que na sua grande maioria seguiram a retrogradação no envelhecimento de pães.

2.3. Fatores que Influenciam a Retrogradação

2.3.1. Amilose e amilopectina

Os pesquisadores nesta área estão de acordo quanto ao efeito da linearidade e tamanho das moléculas de amido na retrogradação. Amidos cerosos, que contêm cerca de 100% de amilopectina, retrogradam muito vagorosamente por causa da dificuldade com que grandes moléculas ramificadas têm de se cristalizar. Por outro lado, moléculas lineares de amilose se associam muito facilmente e, portanto, retrogradam rapidamente (20). Provavelmente, esta é a razão porque o amido de mandioca (18% de amilose) retrograda mais lentamente que o amido de trigo (25% de amilose) (42).

Foi observado também em uma mistura artificial de amilose e amilopectina, que a retrogradação de amilose era retardada pela amilopectina (20). Este efeito foi comprovado mais tarde por Ciacco et al (17), mostrando ainda que o decréscimo na retrogradação foi inversamente proporcional ao tamanho da cadeia lateral de amilopectina.

Whistler e Johnson (102) mostraram que a amilose de diferentes fontes retrogradavam de maneira diferente, devido ao tamanho da amilose de cada espécie. Determinaram que a velocidade de retrogradação era maior a um comprimento médio da cadeia, tornando-se menor se o tamanho fosse grande ou pequeno demais. Isto era explicado pela dificuldade de movimento das grandes moléculas, tornando as associações mais lentas. As pequenas moléculas, por outro lado, são submetidas a um rápido movimento Browniano, que tem um efeito desordenante e as associações mais lentas.

As controvérsias quanto à importância da amilose e amilopectina na retrogradação surgem quando a retrogradação é relacionada com a firmeza do pão e outros produtos à base de amido. Meyer, em 1942, afirmou que a retrogradação da amilose, depois de cozida, era a principal causa do endurecimento do pão. Esta afirmação foi baseada no fato que a amilose exibe uma forte tendência para retrogradar, enquanto que a amilopectina exibe uma pequena tendência a agregar-se ou precipitar na solução (48).

Já Schoch e French (86), em 1947, propuseram um outro conceito baseado em seu trabalho, que mostrou que a porção de amido solúvel extraído do miolo de pão fresco a 30°C foi predominantemente amilopectina. A amilose não foi extraída sendo, presumivel-

mente, já insolubilizada pela retrogradação durante o cozimento e portanto não poderia contribuir no envelhecimento do pão. Eles concluíram, então, que o aumento de firmeza com o envelhecimento era devido à agregação espontânea da amilopectina. McIver et al (61) também consideraram a amilopectina como o fator fundamental envolvido na retrogradação, pois a cinética de retrogradação de géis de amido, obtido por análise térmica diferencial (d.t.a.), diferiu da cinética característica de amilose.

Kim e D'Appolonia (46) detectaram também somente una pequena quantidade de amilose no amido solúvel extraído de mio de pão e concordaram que a maioria da amilose retrogradava durante o cozimento e subsequente resfriamento. Porém, observando que a quantidade de amilose, embora fosse pequena, decresceu claramente durante o primeiro dia de estocagem, deduziram que ambos, amilose e amilopectina, retrogradavam no primeiro dia de estocagem. Depois do primeiro dia, a retrogradação era controlada exclusivamente pela amilopectina.

O comportamento das substâncias amiláceas no pão e a natureza de endurecimento, pode ser influenciado também pela presença de outros constituintes do pão (86). Este comportamento foi mostrado por Kim e D'Appolonia (46) em pão produzido de farinha de alto teor de proteína, onde a amilose estava essencialmente ausente no extrato de amido solúvel, sugerindo que o papel da amilose no endurecimento diminui quando o conteúdo de proteína na farinha aumentava. Verificaram também (44) que a retrogradação da amilose e amilopectina poderia ser influenciada por pentosanas solúveis que afetavam a fração de amilopectina e por pentosanas insolúveis

que afetavam tanto a amilopectina como a amilose. Já Lagendijk e Pennings (52) encontraram que monoglicérides formavam complexos tanto com a amilose como com a amilopectina, mas a uma maior extensão com a amilose.

2.3.2. Umidade

Maxwell e Zobel (59) mostraram que a rigidez inicial de um gel era pouco afetada pela variação de umidade, ao passo que a rigidez final era marcadamente afetada, não só porque a cristalinidade total decrescia (33), mas também porque a rede formada era mais lubrificada pela água (59). Isto também foi comprovado em pães estocados num período de 6 dias, que com altos teores de umidade ficaram significativamente mais frescos do que aqueles de menores conteúdos de umidade (10).

Bachrack et al (5) observaram um aumento pequeno, mas significativo, na capacidade de pão velho e amido retrogradado em ligar água do que pão fresco e amido não retrogradado. Eles levantaram a hipótese de que o aumento de rigidez de géis de amido era devido à formação de ligações cruzada entre moléculas de amido por pontes de hidrogênio que de alguma maneira envolviam um pequeno número de moléculas de água.

Hellman et al (33), estudando sistemas de amido a diversos conteúdos de água, através de difração de raio-x, encontraram que géis com 8 dias de estocagem contendo menos que 29% de água apresentaram padrão-A de difração, padrão este comumente encontrado em amido de cereais (95). Entre 32% e 39% de conteúdo de água, os géis desenvolveram uma mistura de padrões A e B de difração, o

qual pode ser classificado também como padrão C de difração. Este padrão é encontrado em amido nativo de várias plantas tais como a mandioca, banana, pera-lisa e feijão (95). Acima de 43% de conteúdo de água, o gel desenvolveu um padrão tipicamente B de difração (33). O padrão B é encontrado em certos amidos nativos tais como a batata e milho de alto conteúdo de amilose, mas também é o padrão dado pelos amidos retrogradados (95). Géis acima de 56% de água mostraram baixas velocidades de cristalização e menores quantidades de organização molecular. O reaquecimento de géis envelhecidos causou uma perda principalmente da cristalinidade tipo B (33).

Amidos com padrão V, típicos de amidos gelatinizados (95), absorvem iodo enquanto que, estando nos padrões A e B, não absorvem (82).

2.3.3. Temperatura de estocagem

Sterling (96) relata que Katz, em 1928, afirmou que a retrogradação era mais rápida em torno do ponto de congelamento da água. A retrogradação e conseqüentemente o endurecimento de pães, diminuiu progressivamente acima ou abaixo deste ponto (21,23,45), embora o mecanismo básico de cristalização tivesse permanecido inalterado. Malkki et al (58) também demonstraram que o efeito benéfico do congelamento na manutenção da textura do pão era mais pronunciado tão maior o tempo de estocagem.

Duas explicações foram levantadas quanto à diminuição da retrogradação em temperaturas altas. Collison (20) argumentou que o intenso movimento Browniano dificultava a associação das moléculas. Por outro lado, Colwell et al (21), notando uma mudança

do ponto máximo observado por d.t.a., acreditaram que a explicação mais plausível era o desenvolvimento de uma estrutura cristalina com maior simetria. A formação de tal estrutura poderia impor limitações na disponibilidade de material para a formação de cristais, levando então a uma menor cristalinização total.

Várias hipóteses foram apresentadas também para explicar o efeito de temperaturas baixas. Collison et al (20) considerou o movimento das moléculas de amido como sendo muito vagaroso impedindo, assim, as associações moleculares. Sterling (96) explicou que a rápida retrogradação perto do ponto de congelamento da água era devida à remoção lenta de água para participar na formação de gelo, deixando a molécula de amido descoberta tempo suficiente para agregar-se e alinhar-se em cristais. Já com temperaturas mais baixas, o congelamento rápido da água em gelo, presumivelmente não desnudaria as moléculas de amido suficientemente e também não daria aquelas moléculas, suficiente tempo para se orientarem.

2.3.4. Açúcares

A influência de açúcares na gelatinização de amido tem sido objeto de muita pesquisa. Hester et al (34), por exemplo, mostraram que a presença de sacarose inibia a hidratação, desintegração e intumescimento do grânulo de amido. Estes autores (34) sugeriram que estes efeitos foram devidos à hidratação das moléculas de açúcar, deixando menos água livre para a hidratação do amido (24). Foi observado também que a sinérese de géis de amido aumentou com a quantidade crescente de sacarose, indicando uma baixa

capacidade de ligar água. Resultados similares foram observados por outros pesquisadores (8,15,26,38,83) e os efeitos de açúcares geralmente foram atribuídos à competição pela molécula de água ou à disponibilidade de água aos grânulos de amido (26,38). A influência de dissacarídeos mostrou-se geralmente mais marcante que a de monossacarídeos (8,83).

O efeito de açúcares especificamente na retrogradação foi pouco estudado. Maxwell e Zobel (59), trabalhando com sistemas de (1:1:1) de amido de trigo, água e açúcar, encontraram que os açúcares aceleravam a retrogradação, fato este mais pronunciado com a frutose do que com a dextrose ou sacarose. A firmeza, entretanto, era maior com a frutose e menor para a sacarose, embora todas elas fôsem menores que a do padrão. Encontraram também que a cristalização do amido foi inibida em altos níveis de água, sendo que o efeito da razão amido-água na firmeza de géis foi mais importante que a razão açúcar-água.

2.3.5. Lípidos

Por muitos anos, os monoglicerídeos foram conhecidos pela habilidade de impedir o endurecimento ou envelhecimento de pães e assim foram usados por mais de 40 anos em panificação para melhorar a vida de prateleira dos produtos. Muitos trabalhos foram publicados sobre o assunto, porém, o modo de ação dos lípidos permanece indefinido.

Strandine et al (97), em 1951, observaram que pequenas quantidades de monoglicerídeos decresceram o intumescimento ou hidratação do grânulo de amido e inibiram a saída do amido aquosolú-

vel, principalmente a amilose. Notaram também que os monoglicérides aumentaram a maciez de pães e diminuíram a velocidade de endurecimento durante estocagem, possivelmente como consequência do decréscimo no intumescimento e absorção de água pelo amido durante o cozimento. Estes resultados levaram Strandine et al (97) a sugerir que alguns dos monoglicérides ligam quimicamente as frações de amido formando um complexo frouxo, enquanto que outros cobrem mecanicamente porções do grânulo de amido reduzindo assim, a capacidade do grânulo em absorver água. Os mesmos efeitos na panificação foram mostrados com uma mistura de mono-, di- e tri-ésteres contendo aproximadamente 30-40% de gliceril monoestearato ou 20% de gliceril mono-oleato (22). Coppock et al (22) enfatizaram a maior eficiência desta gordura em comparação com triglicérides.

Estudos com amilógrafo Brabender, mostraram que a viscosidade de uma pasta de amido de milho (6%) aumentou em temperatura progressivamente mais baixa quando gordura lhe foi acidionada. Os onze tipos de gordura (natural e hidrogenada) utilizados por estes autores, apesar de terem graus de insaturação muito variáveis, não apresentaram diferenças significativas em seus efeitos nas curvas de gelatinização e de resfriamento da pasta (75). Os efeitos de gordura aparecem relacionados ao tamanho da cadeia de hidrocarboneto.

Medcalf et al (63), investigando o efeito de lípidos polares e não polares, demonstraram que estes influenciam de modo distinto nas propriedades de pasta do amido. O amido desengordurado reimpregnado com lípidos polares, mostrou viscosidade reduzida nos dois patamares (76°C e 95°C) da curva de pasta obtida com inclu

são de CMC na dispersão. Por outro lado, a reimpregnação com lípi-
des não polares mudou relativamente pouco a primeira etapa mas mu-
dou significativamente a altura do pico máximo. Uma vez que a eta-
pa inicial da curva de pasta era atribuída à hidratação das áreas
amorfas mais acessíveis do grânulo, os autores levantaram a hipóte-
se de que a fração polar forma um complexo com as moléculas de ami-
do nesta região retardando, assim, a hidratação das moléculas de
amido nesta área do grânulo. O efeito principal do lípide não-po-
lar, por outro lado, poderia ser a prevenção da hidratação da re-
gião micelar do grânulo.

Observando que níveis crescentes de gordura hidrogena-
da ("shortening") (1 a 4%) causaram somente um pequeno aumento na
viscosidade máxima em miolo de pão fresco, mas atrasaram a diminui-
ção da viscosidade máxima durante a estocagem, Yasunaga et al (106)
sugeriram que a gordura hidrogenada ("shortening") não afetava a
gelatinização do amido durante o cozimento mas retardava as mudan-
ças durante a estocagem. Mais tarde, D'Appolonia também concluiu
que a gordura hidrogenada ("shortening") afetava pouco a gelatini-
zação, mas estava envolvida na manutenção das propriedades do gel
de amido durante o resfriamento (24).

Os efeitos anti-firmeza de monoglicerídeos saturados
no pão tipo "Danish" diferiram grandemente, sendo relacionados com
a sua habilidade de formar complexo insolúvel com a amilose (49).
Os resultados também confirmaram a importância do estado físico do
monoglicerídeo (105) antes de sua adição à massa, sendo que os me-
lhores resultados foram obtidos quando os monoglicerídeos eram adi-
cionados na forma de um gel aquoso, líquido-cristalino (49).

Os estudos de Longley e Miller (55), usando uma teoria de transmitância de luz, indicavam que o efeito de monoglicerídeos na gelatinização de amido era devido a uma reação que ocorre dentro dos grânulos, em processo de inchamento, ou devido à redução de absorção de água. Tal efeito dependeria do comprimento da cadeia lateral e da concentração do monoglicerídeo.

Investigando a possibilidade que lípidos do amido de trigo formavam uma membrana que limitaria a degradação amilolítica do grânulo, Hanna e Lelièvre (31) romperam a membrana com um surfactante e mediram a digestão por α -amilase. Os resultados sugeriram que os lípidos não inibiam a degradação pela formação de membrana, mas pela formação de complexo de inclusão com o amido danificado.

Lonkhuysen e Blankestijn (57) relataram que o amido gelatinizado formava complexos com monoglicerídeos. Em consequência, os grânulos inchavam menos, permaneciam intactos durante a liofilização e ficavam menos sujeitos ao ataque de α -amilase. Observaram também que a ação da α -amilase era ainda menor quando o monoglicerídeo era adicionado depois da gelatinização. Um complexo formado entre amilose e monoglicerídeos mostrou ser resistente ao ataque de α -amilase. Através de microscopia eletrônica, foi observada uma estrutura parecida com escamas na superfície do grânulo que, de acordo com os autores, provavelmente seria o complexo insolúvel de amilose-monoglicerídeo. Segundo eles, o efeito de monoglicerídeos poderia ser explicado da seguinte maneira: os microcristais de monoglicerídeos que aderiam aos grânulos, teriam uma estrutura interna não polar; assim moléculas de água não poderiam penetrar nestes cristais e conseqüentemente uma parte da superfície do grânulo se

ria protegida da ação de água. Desta maneira, o intumescimento do grânulo era menor. Este intumescimento, ainda que restrito, faria com que parte da amilose saísse do grânulo e entrasse na fase aquosa proporcionando a formação de complexos insolúveis com os monoglicerídeos presentes na superfície do grânulo. Estes complexos amilose-monoglicerídeos seriam responsáveis pela estrutura parecida com escamas. Ao mesmo tempo, moléculas de monoglicerídeos entrariam no grânulo inchado e formariam complexos com a amilose e amilopectina no interior. A combinação dos efeitos resultaria em uma estrutura rígida que resistia à ação destrutiva durante a liofilização. O trabalho de Hosney et al (38), envolvendo microscopia eletrônica, também mostrou que altas concentrações de gordura hidrogenada ("shortening") (60g por 100g de farinha) aumentava a resistência dos grânulos à deformação durante a gelatinização.

Melvin (64) relatou que amido de trigo e milho desengordurados por metanol 85%, começavam a gelatinizar em temperaturas mais baixas e aumentavam toda a curva de viscosidade em comparação com amidos não tratados. Isso concorda indiretamente com outros trabalhos que relatam o aumento na temperatura de gelatinização de amido na presença de lípidos (24,51).

Desde que a explicação mais citada, para a influência de lípidos na retrogradação ou firmeza de pão e produtos similares, é a formação de complexo amido-lípido, impedindo assim a interação das moléculas de amido entre si, muitos trabalhos foram apresentados sobre a natureza destes complexos.

Schoch e William (84), em 1944, observaram que ácidos graxos interferiam na formação do complexo amilose-iodo e precipi-

tavam seletivamente a amilose. Esta observação levou Mikus et al (67) a estudarem a interação entre ácidos graxos e os componentes do amido. Estes autores afirmaram que a amilose tendo a configuração helicoidal, ligava ácidos graxos, enquanto que a amilose com a cadeia estendida não ligava, independente do tamanho das partículas dos dois componentes. Estes resultados foram interpretados como uma demonstração da formação de um complexo molecular, em vez de adsorção superficial, como já foi sugerido por Lehrman (54) em 1942. Mikus et al (67) também acreditaram que os ácidos graxos ocupavam o mesmo lugar que o iodo, dentro das hélices e não entre as hélices. Outros autores (70,71,90) porém, acharam que existiam centros preferenciais no exterior das hélices para a interação amilose-lípide.

Conforme Lagendijk e Pennings (52) monoglicerídeos poderiam formar complexos com a amilose e amilopectina, mas a habilidade de formar complexos com a amilopectina era consideravelmente pequena. Eles concluíram que a formação de complexo entre monoglicerídeo e amilose tinha uma grande importância na firmeza de pães durante a estocagem. Devido à formação do complexo, a flexibilidade da amilose era reduzida e a sua velocidade de retrogradação de cresceria. A pouca flexibilidade reduziria as chances de formar pontes de hidrogênio entre as moléculas de amilose bem como entre as moléculas de amilose e amilopectina. Lagendijk e Pennings (52) determinaram também que a quantidade de monoglicerídeo complexados aumentava com o comprimento da cadeia, mas decrescia com a insaturação dos monoglicerídeos. Ao contrário dos saturados que consistiam em cadeia lineares, os insaturados, por causa das ligações

duplas, apresentavam um impedimento estérico que dificultava a sua penetração na molécula helicoidal de amilose.

Estudando a interação entre amido de batata e lípidos, Osman-Ismail et al (77) afirmaram que dois tipos de ligações podem ocorrer: (1) ligações no interior da hélice, formando um complexo de inclusão e (2) interações na superfície da hélice e nas outras partes da macromoléculas. Baseados no estudo com ácido graxos de diferentes graus de insaturação (C18, C18:1 e C18:2), estes autores relataram ainda que a estabilidade do complexo aumentou com a insaturação do ácido graxo. Assumiram então, que as ligações duplas estabilizavam o complexo, ao mesmo tempo que introduziam impedimento estérico na formação do complexo.

Através da difração de raio-x, Takeo et al (98) estudaram o complexo formado por amilose e uma variedade de ácido graxo em sistema seco e úmido. Os complexos apresentaram ambas configurações 6- e 7- sendo que a conformação, aparentemente, dependia do comprimento da cadeia de ácido graxo.

Krog (50) avaliou a habilidade de formar complexo de 22 emulsificantes, usando dois métodos: (1) determinação direta da redução na afinidade de iodo (titulação potenciométrica) e (2) determinação gravimétrica do complexo precipitado de amilo-emulsificante, seguida por medida iodométrica da amilose restante na solução. Concluiu que, dentro dos emulsificantes não iônicos, a melhor atividade foi mostrada por monoglicerídeos destilados. Foi confirmado que a habilidade de amilose em formar complexos diminuía com crescente insaturação na cadeia do ácido graxo. Por outro lado, houve um ligeiro aumento nessa habilidade com diminuição do comprimento da cadeia em certos emulsificantes. Foi mostrado também, que moléculas com grupos polares grandes, tais como sacarose,

ésteres de ácidos graxos de anidrido sorbitol ("sorbitan"), lecitina e monoglicerídeos de ésteres de ácido cítrico, eram pobres agentes complexantes de amilose. O autor lembrou que a superfície interna da hélice de amilose era constituída apenas de átomos de hidrogênio, isto é, tinha um caracter lipofílico. Essa provavelmente seria a razão pela qual cadeias de hidrocarbonetos compridos têm uma grande afinidade com o interior da hélice de amilose.

Lonkhuysen e Blankestijn (56) investigaram a interação de uma mistura de glicerol monoestearato e glicerol monopalmitato em suspensões de amido em temperatura de 30-90°C, medindo-se sua sedimentação. A quantidade de monoglicerídeo ligado pelo amido foi determinada pela re-extração dos monoglicerídeos deixados livres na suspensão e quantificados por cromatografia gás-liquido. A 30°C, parte dos monoglicerídeos foi ligada irreversivelmente pelos grânulos de amido. Durante a gelatinização, a quantidade de emulsificantes ligados aumentou consideravelmente alcançando, a 90°C, um equilíbrio de alto nível. Os monoglicerídeos provavelmente penetrariam nos grânulos de amido inchado e formariam complexos insolúveis com a amilose. Os vários amidos estudados (amido de trigo, mandioca, batata e arroz) demonstraram essencialmente comportamento semelhante, porém, diferiram quantitativamente na sua capacidade de ligar monoglicerídeos. A 30°C, o amido de trigo ligou mais monoglicerídeo que o amido de mandioca; a 90°C ocorreu o inverso.

Osman et al (76) estudaram a formação de complexos com a amilose de 18 surfactantes, ácidos graxos e seus ésteres, através de difração de raio-x e afinidade por iodo. Mostraram que todos os surfactantes usados, com exceção dos diglicerídeos de óleo

de soja hidrogenado, reduziam grandemente a afinidade de iodo pela amilose. Entretanto, o óleo de soja não mostrou indicação de formação do complexo.

A interação entre monoestearina e amilose em ambiente aquoso foi estudada por espectroscopia de Raman (16). A conformação da cadeia de hidrocarboneto dentro da hélice de amilose parecia estar ordenada como um estado cristalino e a geometria da forma V da amilose neste complexo correspondia a aproximadamente 3 voltas de hélice por cadeia de hidrocarboneto. Uma ilustração do complexo foi apresentada.

Davies et al (25) apresentaram evidências suportando a formação de complexo de inclusão entre ácidos graxos naturalmente existentes e os componentes lineares do amido de milho.

2.3.6. Outros fatores

Além dos já mencionados, existem outros fatores que influenciam a retrogradação do amido.

Vários sais inorgânicos são capazes de aumentar ou reduzir a velocidade de retrogradação, conforme sua posição na série de Hofmeister. Nesta, os íons seguem a seguinte ordem, de acordo com seu efeito crescente na velocidade de retrogradação: os ânions SO_4^{--} , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , I^- , SCN^- e os cátions Mg^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ e NH_4^+ (20). Ciacco e Fernandes (18), estudando o efeito de íons na retrogradação de géis concentrados de trigo, encontraram concordância com essa série.

Morsi e Sterling (69) postularam que o progressivo efeito da série dos íons na retrogradação do amido, poderia ser atribuído a um decréscimo na intensidade da carga localizada. Isto

resultaria de uma crescente simetria da distribuição de carga na superfície iônica (62).

Collison (20) nos relatou que os íons que aumentavam a quantidade de amido gelatinizado tendiam a diminuir a retrogradação e vice-versa.

Mostrou-se que pequenas quantidades de ácido fortes, incluindo-se sulfúrico e clorídrico, aumentavam a velocidade de retrogradação (20). Smirnov (92) relatou que, a pH 2, a velocidade era aproximadamente quatro vezes maior do que a pH 6. Em géis, a firmeza diminuía em pH abaixo de 4 ou acima de 9,5 (103). De acordo com Kalb e Sterling (40) o efeito do pH na retrogradação dependia do tempo de ajustamento de pH. Se o pH fosse ajustado antes da gelatinização, a velocidade máxima de retrogradação ocorreria a pH 5. Se o pH fosse ajustado depois da gelatinização, a velocidade máxima de retrogradação ocorreria a pH 1,3-2,2. Por outro lado, soluções alcalinas inibiriam a retrogradação pela sua habilidade de dissolver o amido (20).

A temperatura usada na gelatinização do amido também exerceria grande influência, como mostrado por Kalb e Sterling (39), através de padrões de raio-x em soluções de amido de milho a 2% com 5 dias de estocagem a 19°C. Estes autores verificaram que quanto maior era a temperatura usada na gelatinização, menor a velocidade de retrogradação. Também observaram este efeito por meio de solubilização de amido estocado a 19°C por 28 dias, pois quanto maior a temperatura, maior a quantidade de amido solúvel. Estes fatos foram explicados pela facilidade com que as moléculas de amido tendiam a se associar quando próximas do que quando bastante

afastadas sendo que, em temperaturas baixas de gelatinização, a dispersão das moléculas de amido era menor.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

3.1.1. Matéria prima

Neste trabalho foram estudados, os amidos extraídos de 3 variedades de milho, denominados Normal (médio teor de amilose), Waxy (baixo teor de amilose) e Amilose Extender (alto teor de amilose). As duas últimas variedades foram gentilmente cedidas pelo Prof. William J. da Silva do Instituto de Biologia da UNICAMP.

A farinha de milho, comercialmente denominada "Creme de milho" e o milho Normal, foram obtidos da firma Germani - Cia Paranaense de Alimentos, Maringá - Pr.

Os 3 tipos de açúcares foram:

Sacarose P.A. da Merk

Maltose monoidratada P.A. da Merk

D-Glicose anidra P.A. da Quimis

Os 4 tipos de lípides foram:

TCM: triacilglicerol de ácido graxo de cadeia média
(média de 8,58 carbonos)

Láurico: triacilglicerol de ácido graxo de cadeia média
dia (média de 10,57 carbonos)

Babaçú: óleo de babaçú hidrogenado de ácido graxo com
média de 12,97 carbonos

Gordura: gordura vegetal hidrogenada de ácido graxo com
média de 17,70 carbonos

3.1.2. Reagentes

A pureza dos reagentes usados para as análises químicas

cas neste estudo estava de acordo com as especificações exigidas pelos métodos de análises.

3.1.3. Aparelhos e equipamentos

Além dos aparelhos e equipamentos comuns de laboratório foram também usados:

- a) Centrífuga Garver - Modelo 224
- b) Espectrofotômetro Bausch & Lomb - Spectronic 20
- c) Instron Universal Testing Instrument - Table Model 1130
- d) Vibrador para peneiragem Produtest
- e) Semi-automatic Moisture Tester Brabender
- f) Viscoamilógrafo Brabender
- g) Cromatógrafo a gás Perkin Elmer Modelo 990, com detector de ionização de chama

3.2. Determinação da Composição Química das Matérias Primas

3.2.1. Umidade

Foi determinada de acordo com o método 44-15A da AACC (1), usando-se o semi-automatic Moisture Tester Brabender a 130°C durante 1 hora.

3.2.2. Proteína

Determinou-se o conteúdo de nitrogênio total pelo método de Kjeldahl, conforme método 46-12 da AACC (1). O conteúdo de proteína total, tanto para os amidos como para a farinha de milho

foi calculado usando-se 6,25 como fator de conversão.

3.2.3. Cinzas

Foram determinadas de acordo com o método 08-03 da AACC (1), fazendo-se a calcinação da amostra por 2 horas a 600°C.

3.2.4. Gordura

Foi determinada em aparelho Soxhlet, utilizando metanol como solvente para o amido (88) e éter de petróleo para a farinha, segundo o método 30-20 da AACC (1).

3.2.5. Fibras

Foram determinadas de acordo com o método de Van Kamer e Van Ginkel (99).

3.2.6. Amilose

Foi determinada de acordo com o procedimento de McCready e Hassid (60).

3.2.7. Extração dos açúcares

Os açúcares da farinha de milho foram extraídos conforme o método descrito por Ponte et al (79), usando um sistema ternário de clorofórmio, metanol e água. Para 1g. de farinha, foram adicionados 4 mL de clorofórmio e 4 mL de metanol, em tubos de tampa rosqueada. A mistura foi então agitada por 20 min. em um agitador automático. Finalmente, 4 mL de água foram adicionados, a suspensão foi novamente misturada por mais 1 min. e então deixada pa-

na decantar por 2 horas. A camada superior de metanol foi filtrada e com o restante foram repetidas as operações acima juntando-se os filtrados. O metanol foi então evaporado em evaporador rotativo a 50°C e o resíduo obtido foi utilizado para determinação de açúcares totais e redutores.

3.2.7.1. Açúcares totais

O conteúdo de açúcares totais foi determinado no extrato aquoso obtido em 3.2.7., pelo método ácido sulfúrico-fenol (35).

3.2.7.2. Açúcares redutores

O conteúdo de açúcares redutores foi determinado no extrato aquoso obtido em 3.2.7., pelo método de Somogy-Nelson (35).

3.2.8. Determinação de ácidos graxos livres

Os ácidos graxos livres existentes nos lípides utilizados foram determinados de acordo com o método de Pearson (78).

3.2.9. Determinação de monoglicerídeos

O conteúdo de monoglicerídeos nos lípides utilizados foi determinado de acordo com o método de Hartman e Esteves (32).

3.2.10. Determinação de diglicerídeos

O conteúdo de diglicerídeos nos lípides utilizados foi calculado pela diferença entre hidroxilas totais (14) e o número de hidroxilas referentes aos monoglicerídeos.

3.2.11. Determinação da composição de ácidos graxos

Cada amostra foi tratada segundo o método de Metcalf et

al (65) que consiste na saponificação do óleo e conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos. A composição de ácidos graxos foi, então, determinada por cromatografia gás-líquido, usando um cromatógrafo Perkin-Elmer, modelo 990, equipado com detector de ionização de chama. Foi empregada uma coluna de 3 metros de comprimento com um diâmetro interno de 2 mm, empacotada com 10% DEGS em Cromosorb W. A coluna foi mantida a 165°C e o injetor e detector, a 210°C. O gás de arraste usado foi o nitrogênio, numa vazão de 30 mL/min. As vazões do hidrogênio e do ar sintético para o detector foram de 35 mL/min. e 500 mL/min., respectivamente.

A identificação dos ácidos graxos foi feita comparando-se os tempos de retenção do componente desconhecido com os de padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (Polyscience Corp.; E.U.A.).

A quantificação foi feita por normalização interna, obtendo-se a porcentagem de cada componente pela razão da área individual e área total multiplicada por 100. As áreas foram calculadas multiplicando-se a altura do pico pela largura na metade da altura.

3.3. Métodos Experimentais

3.3.1. Extração de amido

Cada quilo de milho foi acondicionado com 1,5 litros de água contendo 0,2% de SO₂ até absorver cerca de 45% de umidade (136 h) (101). A seguir, este material foi desintegrado em liquidificador e a pasta resultante, coada em pano de dessorar queijo.

O resíduo obtido foi novamente misturado com água e coado. Esta dispersão foi centrifugada por 10 min.; o líquido sobrenadante, descartado e o amido depositado no fundo do tubo de centrífuga, coletado. O amido assim obtido foi lavado com água destilada e centrifugado por mais duas vezes sendo, a seguir, seco a 45°C por 24 horas, triturado em almofariz e passado em peneira de 150 microns.

3.3.2. Preparação da suspensão de amido

O amido foi adicionado, sob agitação (em agitador magnético), em um erlenmeyer de 250 mL, o qual continha uma certa quantidade de água. Após toda a adição do amido fêz-se vácuo no erlenmeyer, durante 3 minutos, para retirar todo o ar. Quebrou-se o vácuo lentamente e introduziu-se a suspensão em tubos de vidro por meio de vácuo (Figura 1.a).

3.3.2.1. Preparação das misturas de amido:água:açúcar

As suspensões de amido Normal:água contendo 55% de água (P/V) e preparadas como em 3.3.2., foram adicionadas suficiente glicose, sacarose ou maltose para que a concentração fosse de 1M (18% P/V) e 2M (36% P/V) do monossacarídeo e 0,5M (18% P/V) e 1M (36% P/V) dos dissacarídeos.

As suspensões de amido Waxy e Amilose Extender:água contendo 60% de água (P/V) e preparadas como em 3.3.2. foram adicionadas suficiente glicose, sacarose ou maltose para que a concentração final fosse de 1M (18% P/V) do monossacarídeo e de 0,5M (18% P/V) dos dissacarídeos.

3.3.2.2. Preparação das misturas de amido:água:lípido

As suspensões de amido Normal:água contendo 55% de

água (P/V) e preparadas como em 3.3.2. foram adicionados 1%, 2% e 6% (P/P base seca) de lípidos

As suspensões de amido Xaxy e Amilose Extender:água contendo 60% de água (P/V) e preparadas como em 3.3.2. foram adicionados 2% (P/P em relação ao amido seco) de lípidos.

3.3.3. Preparação da suspensão de farinha de milho

A farinha foi adicionada, sob agitação, em um erlenmeyer de 500 mL, o qual continha uma certa quantidade de água. Após toda a adição da farinha, deixou-se agitando por mais 3 minutos. Após isto, fêz-se vácuo por 5 minutos. Foi, então, quebrado o vácuo lentamente e introduzida a suspensão em tubos de vidro por meio de vácuo (Figura 1.b).

3.3.3.1. Preparação das misturas de farinha de milho:água:açúcar

As suspensões de farinha:água contendo 59% de água (P/V) e preparadas como em 3.3.3. foram adicionadas suficiente glicose ou sacarose para que a concentração final fosse de 1M (18% P/V) e 2M (36% P/V) para o monossacarídeo e de 1M (36% P/V) do dissacarídeo.

3.3.3.2. Preparação das misturas de farinha de milho:água:lípide

As suspensões de farinha:água contendo 59% de água (P/V) e preparadas como em 3.3.3. foram adicionados 6% (P/P em relação ao amido seco) de TCM e gordura.

3.3.3.3. Preparação das misturas de farinha de milho:água:amido

Substituindo 20% da farinha de milho (b.s.) por amido Normal, Waxy ou Amilose Extender (b.s.) fêz-se uma suspensão de 59% de água (P/V) preparada como em 3.3.3.

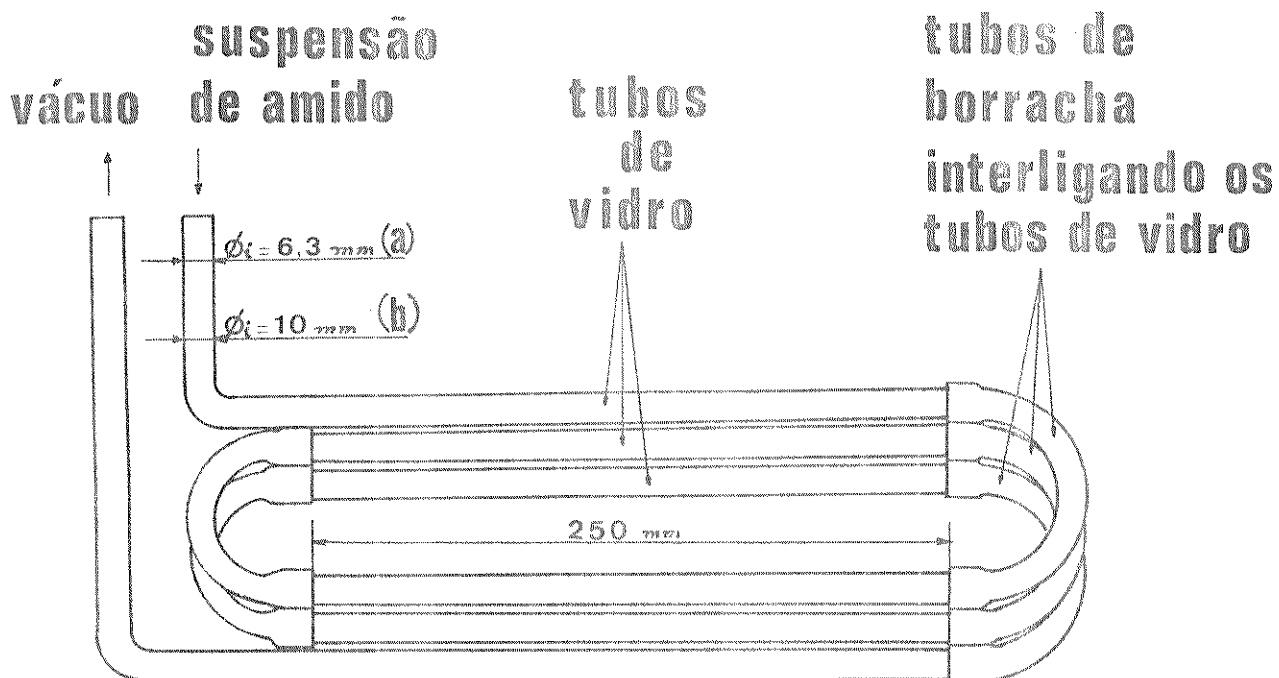


Fig. 1 Tubos usados para a gelatinização das suspensões de (a) amido e (b) farinha.

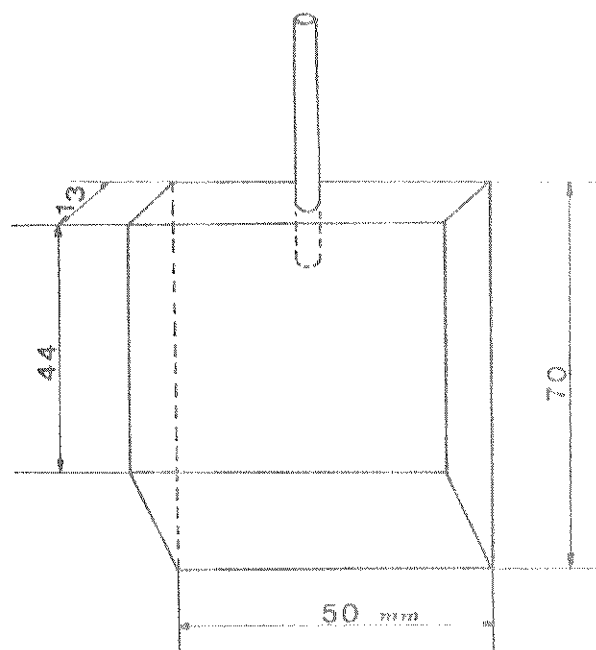


Fig. 2 Faca de acrílico usada nas medições dos módulos de elasticidade.

3.3.4. Gelatinização da suspensão de amido e farinha de milho

O conjunto de tubos de vidro com a suspensão de amido foi colocado em banho de água (1600 mL) a 55°C, aquecendo-a até 95°C, levando 13 ± 2 minutos. Após permanecer por 10 minutos à $95 \pm 2^\circ\text{C}$, os tubos foram retirados e deixados à temperatura ambiente por 30 min. A seguir, as extremidades dos tubos de vidro foram vedadas com rólhas de cortiça. Para evitar possíveis perdas de umidade, as extremidades com as rólhas foram mergulhadas em parafina líquida. Os tubos de vidro contendo géis de amido foram então armazenados à $21 \pm 1^\circ\text{C}$.

Para os tubos com as suspensões de farinha o processo foi semelhante, havendo apenas uma variação no tempo de cozimento a 95°C, que foi de 20 min. e, as rólhas colocadas nas extremidades, como foram de borracha, não necessitaram de vedação com parafina.

3.3.5. Retrogradação dos géis

Os géis de amido Normal e Amilose Extender foram estocados à $21 \pm 1^\circ\text{C}$ por um período de 5 dias e em intervalos regulares foram feitas as medidas de módulo de elasticidade (0, 1, 2, 3 e 5 dias). Os géis de amido Waxy foram estocados em um período de 14 dias, sendo as medidas do módulo de elasticidade efetuadas nos dias 3, 6, 9, 11, 13 e 14.

Já os géis de farinha de milho foram estocados por 8 dias e as medidas efetuadas nos dias 0, 1, 2, 3, 5 e 8.

3.3.6. Medida do módulo de elasticidade

Retirando-se as rólhas das extremidades e quebrando-se o tubo de vidro com cuidado, obteve-se um gel cilíndrico, intacto e homogêneo. Este gel foi colocado no aparelho Instron e as medidas foram feitas utilizando-se uma faca de acrílico (Figura 2), como descrita por Walsh (100) e adaptada ao aparelho a uma velocidade de compressão de 20 mm/min. Foram efetuadas cerca de 20 a 30 medidas ao longo de cada gel e os resultados representam a média aritmética dessas medidas.

5.3.7. Obtenção do módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade foi calculado através da curva obtida no Instron (Figura 3).

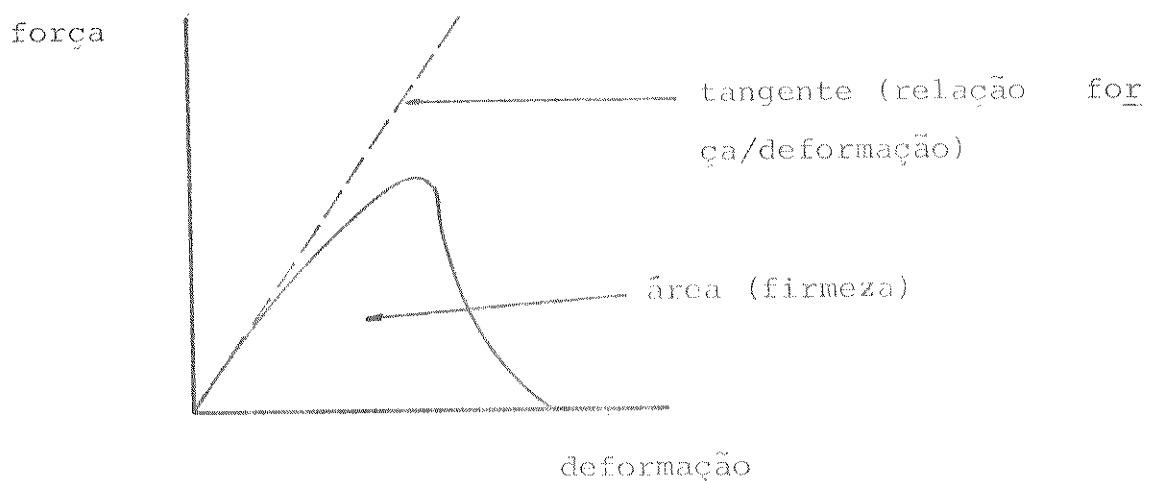


Fig. 3 Curva obtida no Instron

O módulo de elasticidade (E) pode ser calculado pela expressão:

$$E = \frac{F/A}{L/L_0}$$

onde:

E = módulo de elasticidade

F = força de compressão

A = área comprimida da amostra

L_0 = altura original da amostra

L = a diferença entre a altura inicial e final da amostra

Como para nossas amostra A e L_0 são constantes e como desejamos apenas as transformações relativas e não os valores absolutos, nossos resultados estão expressos em termos de F e L (13). Assim, nossos valores de módulo de elasticidade não estão expressos em termos de firmeza (força x deformação) mas em termos da relação força/deformação.

3.3.8. Cálculo do expoente de Avrami, constante de velocidade e de tempo

A interpretação dos resultados da cinética de retrogradação das pastas de amido foi feita de acordo com a teoria de Avrami (2,3,4). A teoria de Avrami tem sido largamente aplicada à cristalização de polímeros e tem sido aplicada mais precisamente aos estágios iniciais de cristalização (23) quando os núcleos estão se formando e crescendo (43).

A equação de Avrami é representada em termos gerais por:

$$\theta = \exp(-kt^n) \dots\dots\dots (I)$$

onde:

θ = fração do material não cristalizado no tempo t

k = constante de velocidade

t = tempo

n = expoente de Avrami

O expoente \underline{n} é uma função integral da ordem de tempo de nucleação (0 ou 1) e do número de dimensões de crescimento de um cristal. Assim, os valores de \underline{n} para os vários tipos de nucleação e crescimento estão mostrados na Tabela I (89).

De acordo com Cornford et al (23) se o módulo de elasticidade do gel, E, é uma medida linear do grau de crescimento da cristalização, então o fator θ seria dado em termos de módulo por:

$$\theta = \frac{E_L - E_t}{E_L - E_0} \dots\dots\dots (II)$$

onde E_0 e E_t seriam os valores das medidas dos módulos correspondentes ao estágio inicial e no tempo t do processo de cristalização. E_L seria o módulo limite, medido teoricamente num tempo infinito.

O módulo limite (E_L) de elasticidade foi determinado por extrapolação da curva obtida, conforme procedimento utilizado por Maxwell e Zobel (59).

Então a equação (I) torna-se

$$\theta = \frac{E_L - E_t}{E_L - E_0} = \exp (-kt^n) \dots\dots\dots (III)$$

resolvendo-se a equação, teremos:

$$\ln \frac{E_L - E_t}{E_L - E_0} = -kt^n \dots\dots\dots (IV)$$

Logo.

Tabela 1. Valores para o expoente de Avrami para os vários tipos de nucleação e crescimento (89)

Número de dimensões (X)	Ordem de tempo (Y)	$Y + X = n$	Tipo de nucleação
3	1	4	crescimento tridimensional, nucleação esporádica
3	0	3	crescimento tridimensional, nucleação instantânea
2	1	3	crescimento bidimensional, nucleação esporádica
2	0	2	crescimento bidimensional, nucleação instantânea
1	1	2	crescimento unidimensional, nucleação esporádica
1	0	1	crescimento unidimensional, nucleação instantânea

$$\log -\ln \frac{E_L - E_t}{E_L - E_0} = \log k + n \log t \dots\dots\dots (V)$$

Portanto, fazendo o gráfico de $\log -\ln \frac{E_L - E_t}{E_L - E_0}$ em função de

$\log t$, teremos o valor de n (coeficiente angular).

A equação de Avrami pode ser dada pela fórmula alternativa (23):

$$\theta = \exp (-t^n/T) \dots\dots\dots (VI)$$

onde T é a constante de tempo (ou 1/k).

Quando n é próximo a unidade, a constante de velocidade k pode ser determinada pela equação VII derivada da equação IV,

$$\ln (E_L - E_t) = \ln (E_L - E_0) - kt \dots\dots\dots (VII)$$

portanto, graficando $\ln (E_L - E_t)$ em função de t, teremos o valor de k (coeficiente angular) (23).

3.3.9. Propriedades da pasta dos amidos

Estas propriedades foram verificadas através de um viscoamilógrafo Brabender, usando-se uma suspensão de 40g de amido Normal (base 14% de umidade) em 450 mL de água destilada.

Partindo-se de uma temperatura inicial de 25°C, esta foi aumentada 1,5°C por minuto até a máxima de 95°C, permanecendo constante nessa temperatura por 20 minutos. A seguir, foi ligado o ciclo de resfriamento, com diminuição de temperatura de 1,5°C por minuto, até a temperatura final de 40°C, permanecendo constante nessa temperatura por 30 minutos. As medidas utilizadas para

interpretar o amilograma (Gráfico da Viscosidade em unidades amilográficas (U.A.) em função do tempo (minutos) e/ou temperatura (°C)) foram:

- a. Temperatura Inicial da Pasta: é a temperatura em °C calculada com base no tempo de funcionamento do amilógrafo (1,5°C/min.) , correspondente ao ponto onde se inicia o aumento da viscosidade durante o ciclo de aquecimento.
- b. Viscosidade Máxima: é o valor da viscosidade máxima da curva (em U.A.), durante o ciclo de aquecimento.
- c. Temperatura de Viscosidade Máxima: corresponde à temperatura na qual a suspensão atinge valor de viscosidade máxima, durante o ciclo de aquecimento.
- d. Faixa de Gelatinização: é a temperatura (em °C) correspondente à diferença entre a temperatura de viscosidade máxima e a temperatura inicial da pasta.
- e. Viscosidade a 95°C: corresponde ao valor da viscosidade (em U.A.), quando a suspensão atinge 95°C no ciclo de aquecimento.
- f. Viscosidade Mínima à Temperatura constante de 95°C: é o valor mínimo que alcança a viscosidade da pasta (em U.A.), durante o ciclo de temperatura constante a 95°C.
- g. Viscosidade a 40°C no ciclo de resfriamento: corresponde ao valor de viscosidade (em U.A.), quando a temperatura atinge 40°C no ciclo de resfriamento.
- h. Viscosidade Final a 40°C: corresponde a viscosidade (em U.A.) alcançada no final do ciclo de temperatura constante a 40°C, após a fase de resfriamento.

3.3.9.1. Preparação das misturas de amido:água:açúcar

As suspensões de amido:água preparada como em 3.3.9. foram adicionadas suficiente açúcar para que a concentração final fosse de 0,5M (9% P/V) e 1M (18% P/V) de glicose e 0,5M (18% P/V) e 1M (36% P/V) de sacarose ou maltose.

3.3.9.2. Preparação das misturas de milho:água:lípide

As suspensões de amido:água preparadas como em 3.3.9. foram adicionados 1%, 2% e 6% (P/P em relação ao amido seco) de lípide.

4. RESULTADOS

4.1. Características das Matérias Primas

4.1.1. Características dos amidos

Os amidos foram analisados após extraídos, secos e passados em peneira de 150 microns. A composição química destes amidos está apresentada na Tabela 2. Como era esperado, o amido Waxy apresentou a menor quantidade de amilose e o amido Amilose Extender, a maior quantidade, enquanto que o amido Normal apresentou uma quantidade intermediária em relação aos outros dois.

4.1.2. Características da farinha

A farinha de milho, comercialmente denominada de "Creme de Milho", apresentou uma granulidade de 150 microns, cor amarela clara e sua composição química está apresentada na Tabela 3. A análise nos mostrou que o principal componente da farinha é o amido. Esta farinha foi produzida do mesmo tipo de milho do qual extraímos o amido Normal, logo, a relação amilose amilopectina presente no amido desta farinha deve ser semelhante a do amido Normal.

4.1.3. Características dos lípides

Os lípides foram analisados e sua composição, em termos de tamanho de cadeia de ácido graxo e teores de ácidos graxos livres, mono-, di- e triglicerídeos, está expressa nas Tabelas 4 e 5, respectivamente. Verifica-se que o triglicerídeo é o principal constituinte destes lípides. Já a Tabela 5, demonstra que o TCM é rico em ácidos caprílico e cáprico; o Láurico em láurico, capríli

Tabela 2. Composição dos amidos de milho Normal, Amilose Extender e Waxy¹

		Normal	A. Extender	Waxy
Umidade	(%)	13,1	11,2	10,9
Proteína	(N x 6,25) (%)	0,73	1,25	0,87
Cinzas	(%)	0,16	0,2	0,13
Gordura	(%)	0,5	0,9	0,4
Fibras	(%)	0,01	0,05	0,01
Amilose	(%)	29,0	58,0	5,0

1. Cada valor representa a média de 3 determinações.

Tabela 3. Composição da farinha de milho¹

Unidade (%)	11,80
Proteína (N x 6,25) (%)	6,70
Cinzas (%)	0,70
Gordura (%)	2,24
Fibras (%)	0,34
Açúcares totais (%)	1,24
Açúcares redutores (%)	0,10
Amido ² (%)	76,98

1. Cada valor representa a média de 3 determinações.

2. Por diferença.

Tabela 4. Porcentagem de ácidos graxos livres, monoglicerídeos , diglicerídeos e triglicerídeos nos lípides¹.

	TCM	Láurico	Babaçu	Gordura
Ácidos Graxos Livres (%)	0,09	0,80	0,78	0,04
Monoglicerídeos (%)	0,02	0,14	0,04	0,03
Diglicerídeos (%)	7,00	35,20	27,80	16,40
Triglicerídeos ² (%)	92,89	63,86	71,38	83,53

1. Cada valor representa a média de 3 determinações

2. Por diferenças

Tabela 5. Composição de ácidos graxos nos lípides

Ácido Graxo	Número de Carbono	TCM ¹ (%)	Láurico (%)	Babaçu ¹ (%)	Gordura (%)
Caprônico	6:0	1-2	1,2	traços	-.-
Caprílico	8:0	65-75	25,4	5,7	-.-
Cáprico	10:0	25-35	17,1	5,1	-.-
Láurico	12:0	2 máx.	56,2	45,8	-.-
Mirístico	14:0	-.-	-.-	16,4	-.-
Palmítico	16:0	-.-	-.-	8,8	15,0
Esteárico	18:0	-.-	-.-	18,1	12,2
Oléico	18:1	-.-	-.-	-.-	66,7
Linoléico	18:2	-.-	-.-	-.-	6,1

1. De acordo com Esteves e Hartman (29).

co e cáprico; o Babaçu em láurico, esteárico e mirístico e a Gordura em oléico, palmítico e esteárico.

4.2. Variações do Módulo de Elasticidade (força/deformação) com o Tempo

O efeito do tipo e concentração de açúcares e lípidos na variação do módulo de elasticidade (força/deformação) foi investigado com géis de amido Normal. Com base nos resultados obtidos, o efeito de alguns açúcares e lípidos à determinadas concentrações, foi investigado também em géis de amido Amilose Extender, amido Waxy e farinha de milho.

4.2.1. Amido Normal

As Figuras 4, 5, 6, 7 e 8 nos mostram as variações da relação módulo de elasticidade (força/deformação) com o tempo, para os géis de amido Normal. Podemos observar que os módulos de elasticidade destes géis aumentaram consideravelmente até o 3º dia de estocagem, tendendo a se estabilizar após este período.

Géis de amido Normal, contendo açúcar, apresentaram curvas abaixo (menores variações do módulo de elasticidade com o tempo) da curva padrão (gel de amido Normal puro). Entre os sistemas amido-açúcar investigados, aqueles contendo maltose a 18 e 36% (P/V) tiveram uma variação menor do módulo de elasticidade com o tempo. À 36% (P/V) em açúcar, os efeitos individuais foram menos pronunciados que à 18% (P/V).

No sistema de lípidos, todas as curvas, com exceção apenas da que se utilizou o TCM 6%, estão situadas acima da curva

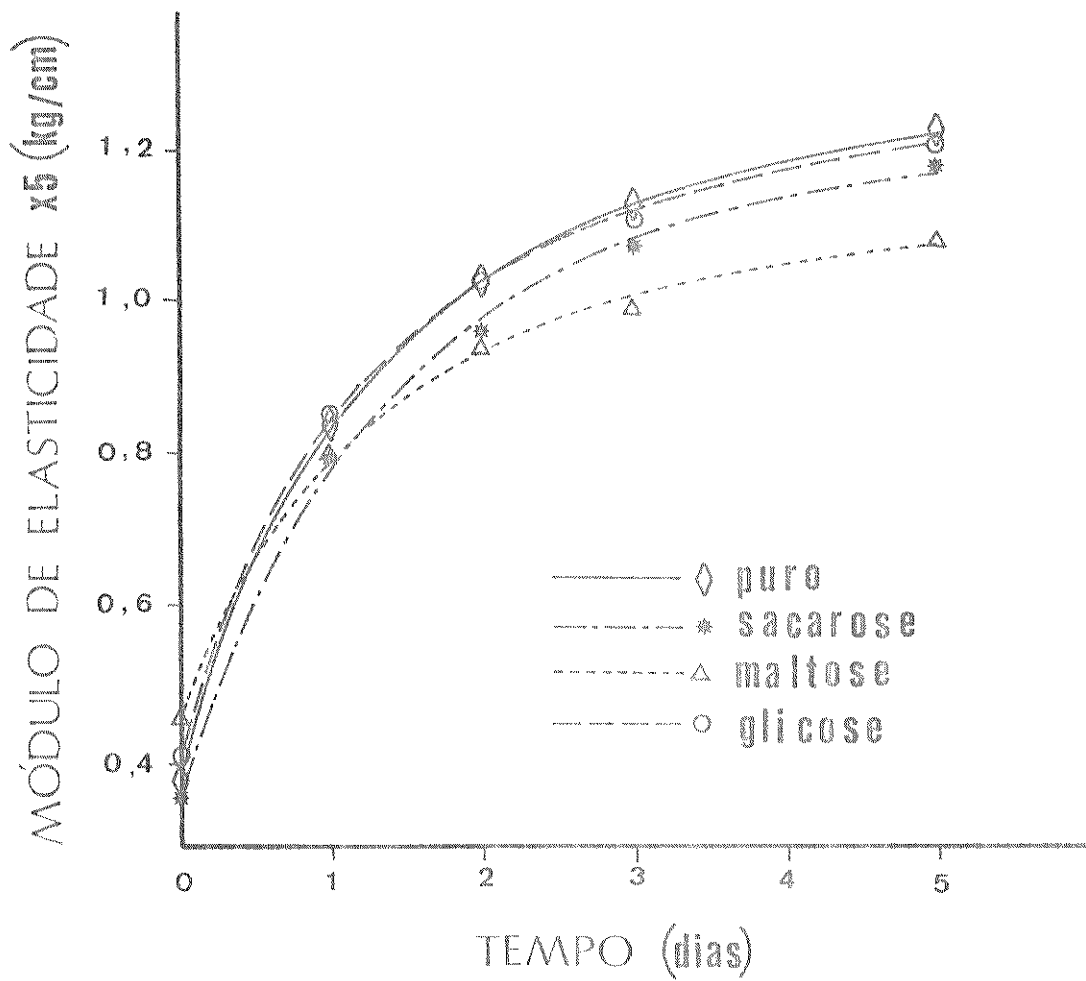


Fig. 4 Desenvolvimento do módulo de elasticidade (força/deformação) com o tempo, de géis de amido Normal, com a adição de 18% (P/V) de açúcar.

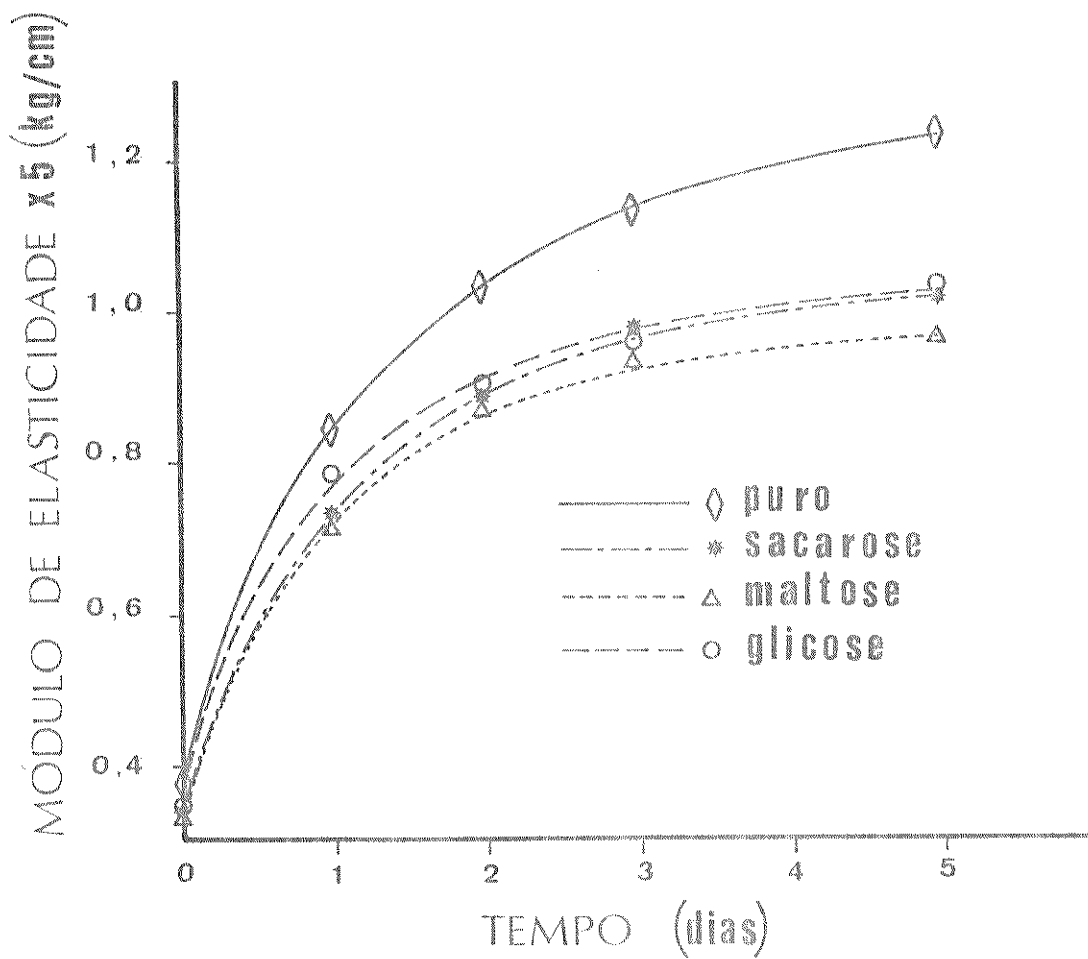


Fig. 5 Desenvolvimento do módulo de elasticidade (força/deformação) com o tempo, de géis de amido Normal, com a adição de 36% (P/V) de açúcar.

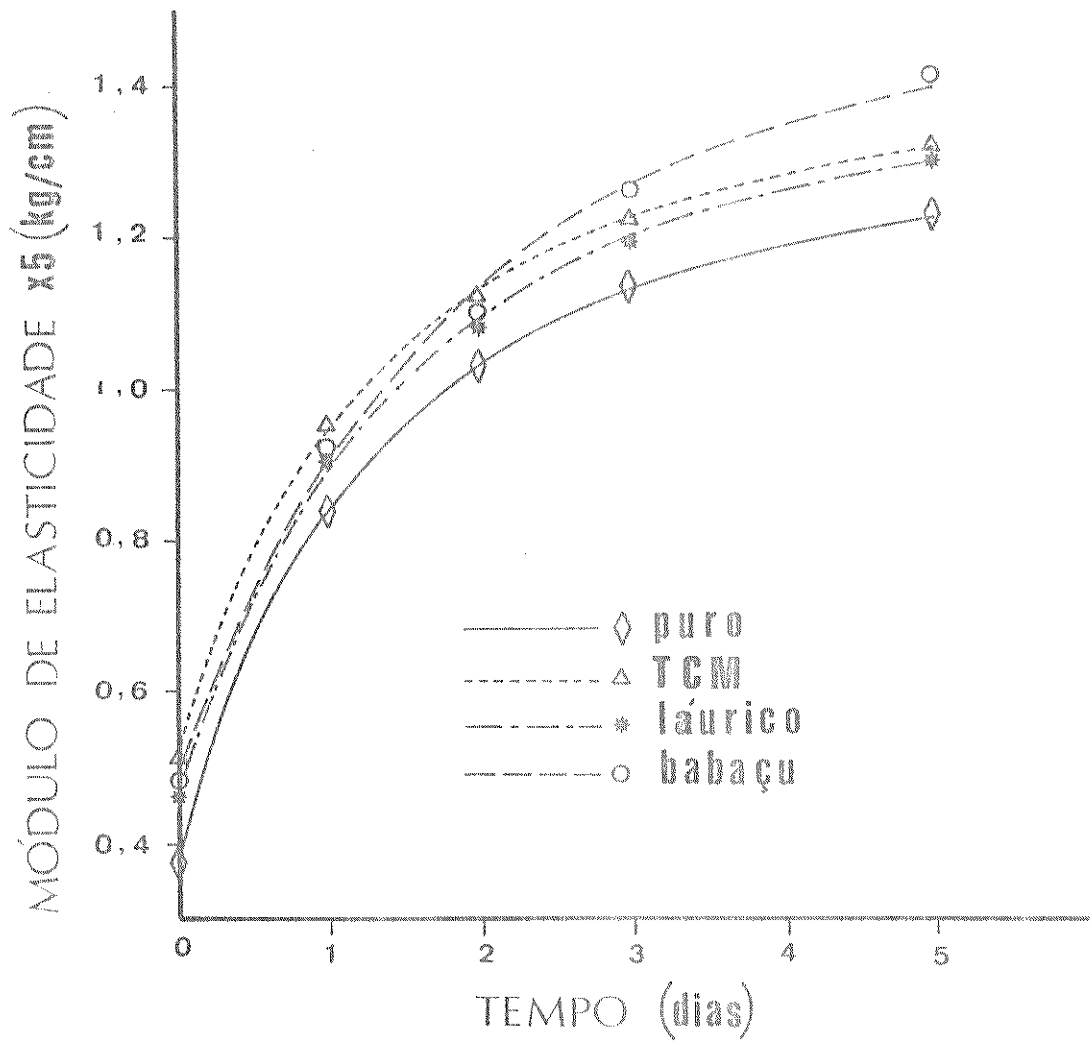


Fig. 6 Desenvolvimento do módulo de elasticidade (força/deformação) com o tempo, de géis de amido Normal, com a adição de 1% (P/P base seca) de lípido.

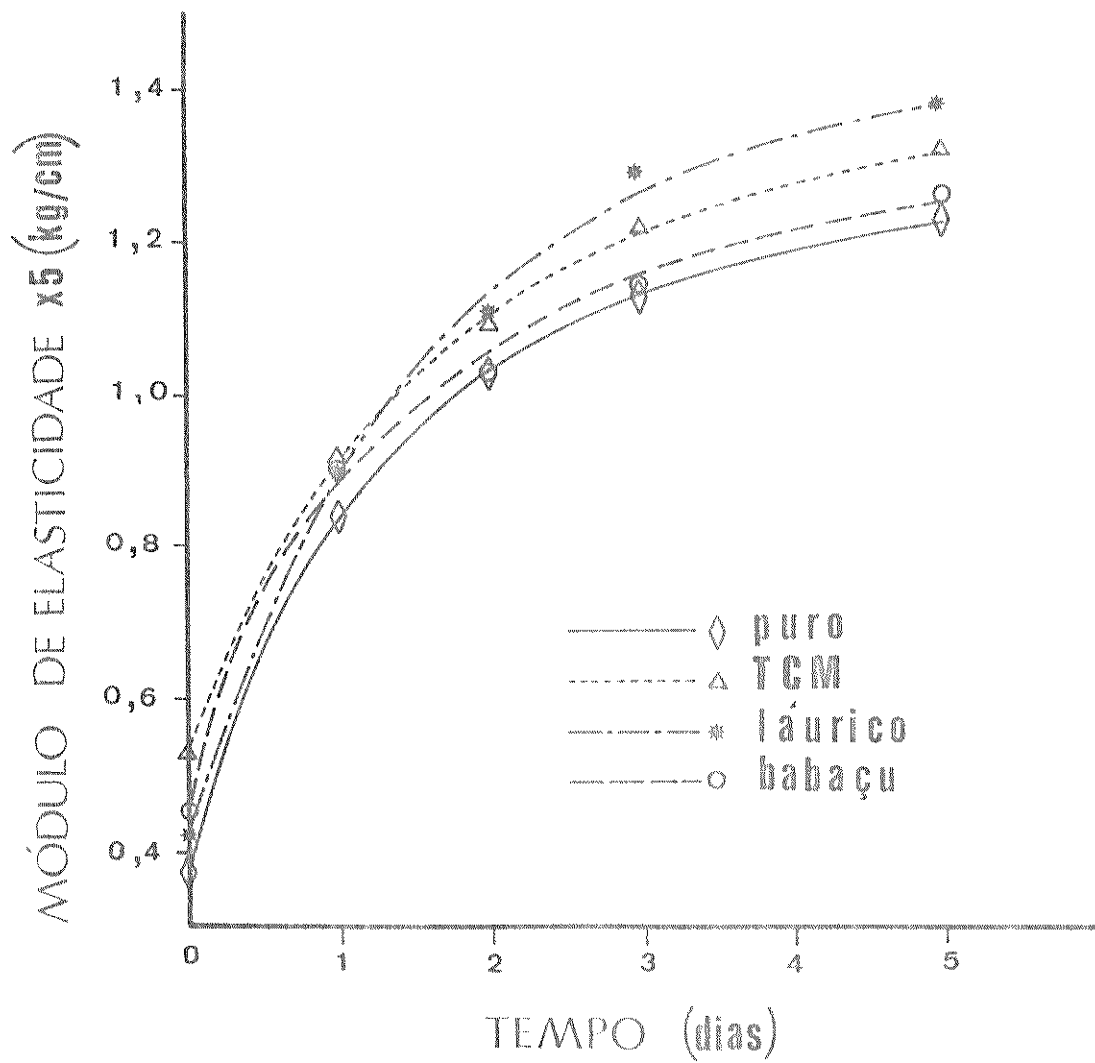


Fig. 7 Desenvolvimento do módulo de elasticidade (força/deformação) com o tempo, de géis de amido Normal, com a adição de 2% (P/P base seca) de lipídeo.

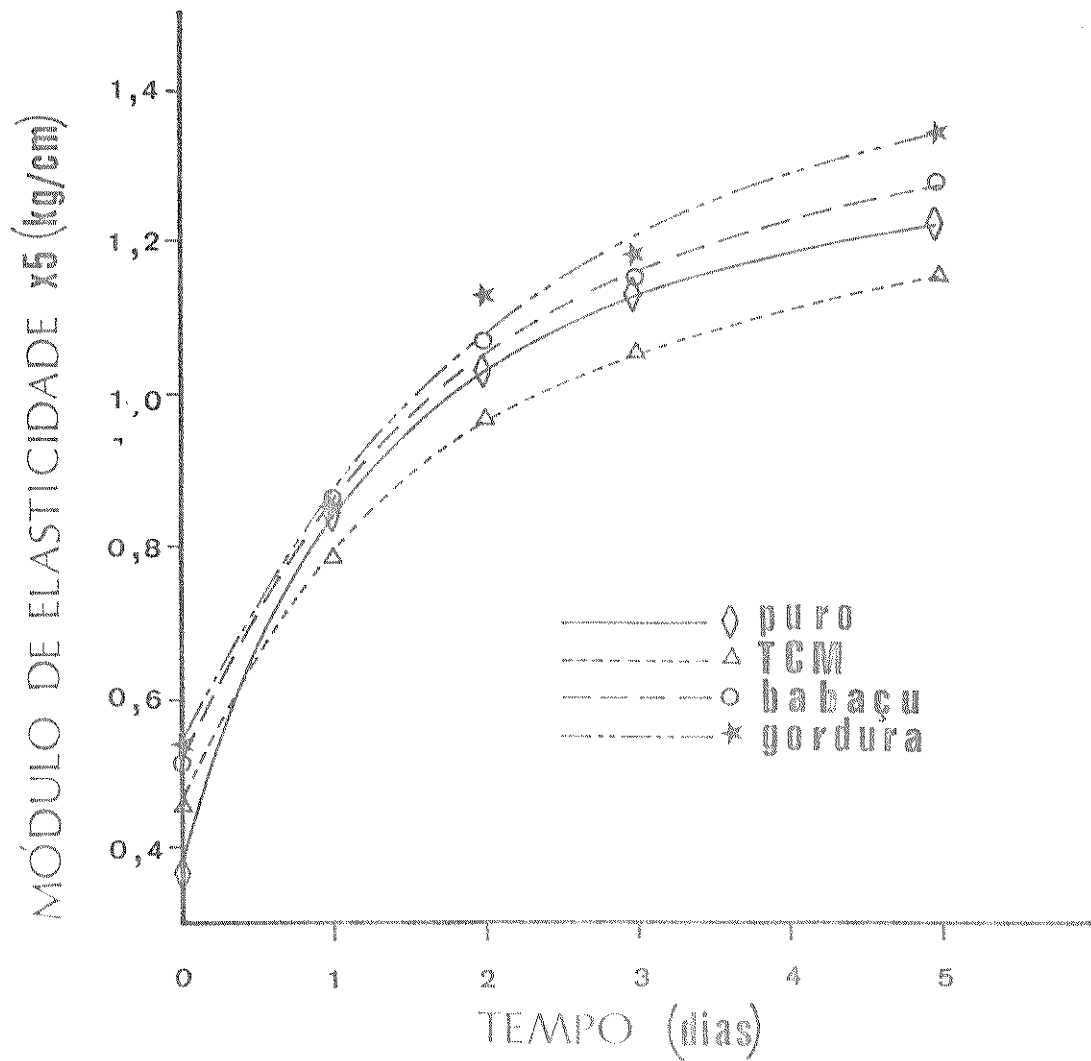


Fig. 8 Desenvolvimento do módulo de elasticidade (força/deformação) com o tempo, de géis de amido Normal, com a adição de 6% (P/P base seca) de lípido.

padrão, indicando que a adição de lípidos provocou maiores variações do módulo de elasticidade com o tempo. A adição crescente de lípide provocou variações menores do módulo de elasticidade com o tempo.

4.2.2. Amido Amilose Extender

As Figuras 9 e 10 mostram as variações do módulo de elasticidade (força/deformação) com o tempo, para os géis de amido Amilose Extender. De maneira semelhante ao observado com os géis de amido Normal. Os módulos de elasticidade dos géis aumentaram consideravelmente até o 3º dia de estocagem, tendendo a se estabilizar após este período. Embora não tenham sido observadas diferenças entre os açúcares, a adição destes a 18% (P/V) provocou menores variações do módulo de elasticidade com o tempo em relação ao gel sem açúcar.

Os lípidos adicionados a 2% (P/P), além de provocarem variações na curva em relação ao gel de amido puro, não apresentaram diferenças entre si.

4.2.3. Amido Waxy

As Figuras 11 e 12 mostram as variações do módulo de elasticidade (força/deformação) com o tempo, para os géis de amido Waxy. Neste caso, o aumento do módulo de elasticidade foi praticamente constante e lento, mostrando uma tendência a se estabilizar após 11º dia, quando ocorreu uma deflexão na curva, tornando mais acentuado seu aumento. Para efeito de determinação do módulo limite, consideramos a curva somente até o 11º dia de estocagem.

Semelhante aos resultados com o amido Normal, a malto-se mostrou a maior tendência em abaixar (menores variações do módu

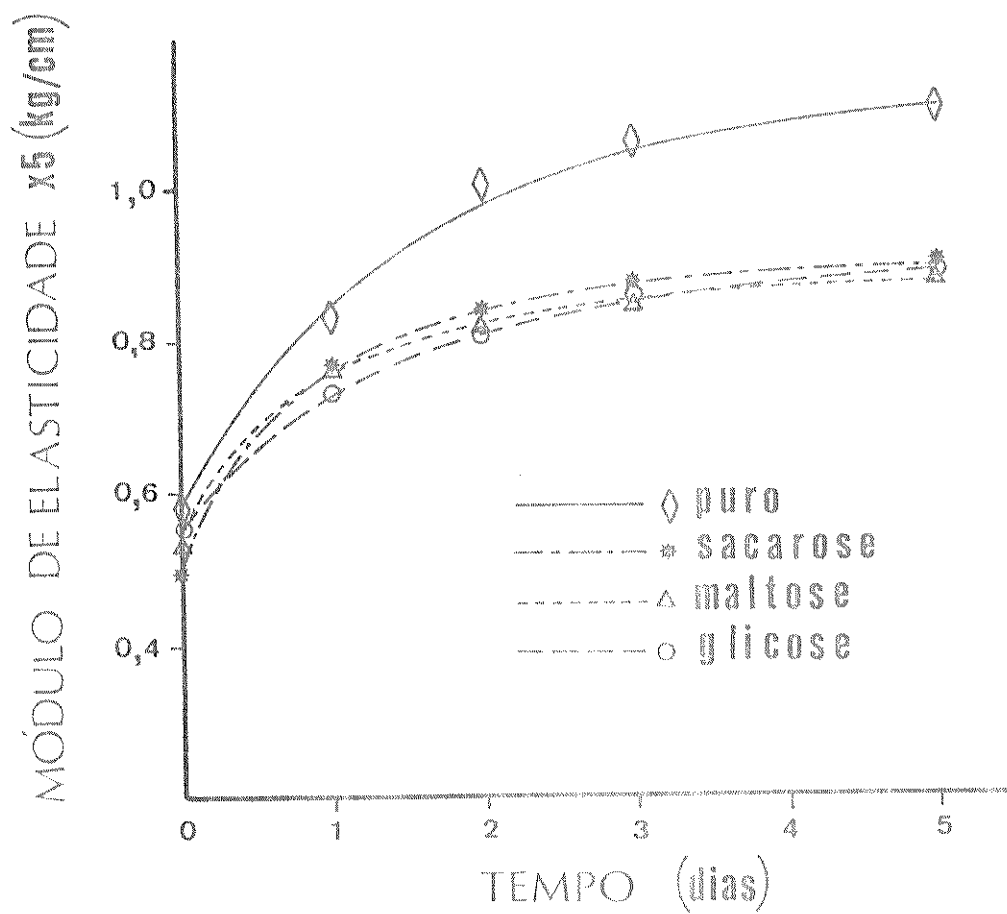


Fig. 9 Desenvolvimento do módulo de elasticidade (força/deformação) com o tempo, de géis de amido Amilose Extender, com a adição de 18% (P/V) de açúcar.

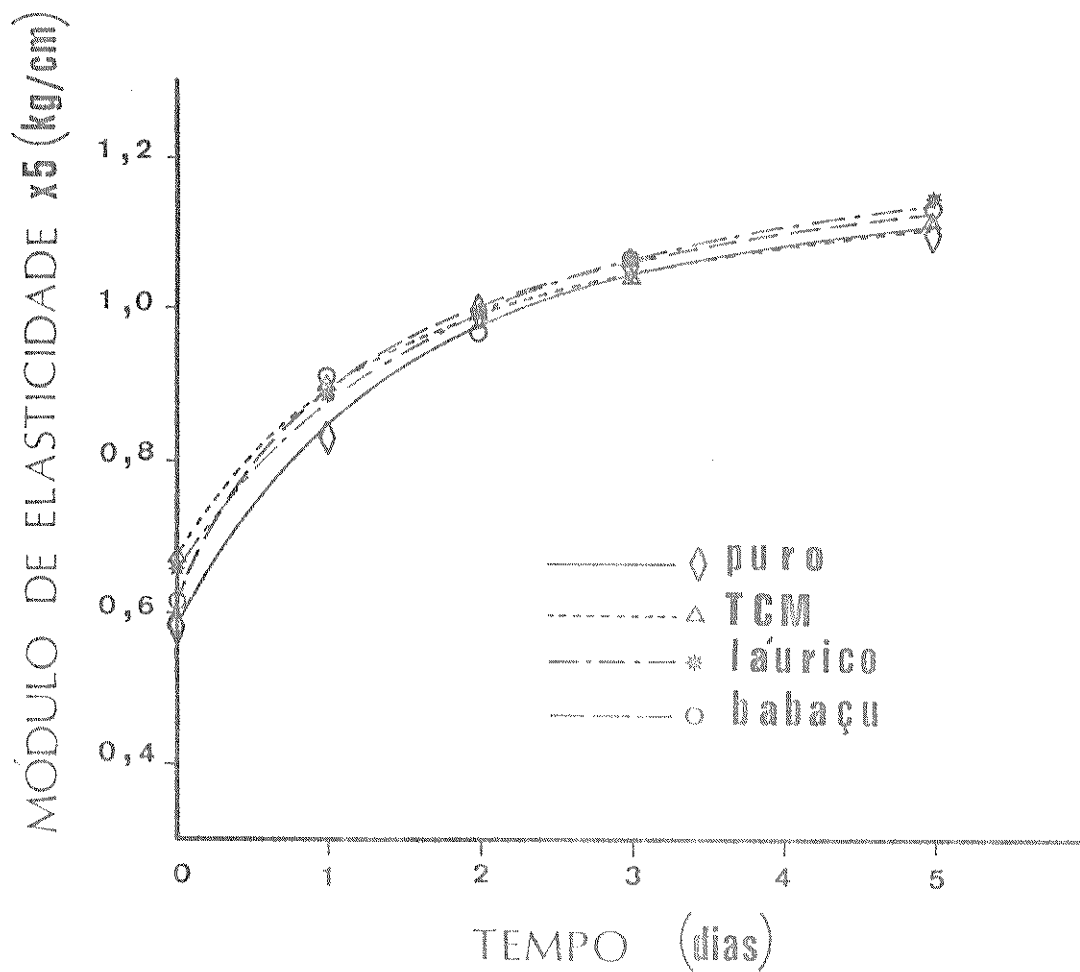


Fig. 10 Desenvolvimento do módulo de elasticidade (força/deformação) com o tempo, de géis de amido Amilose Extender, com a adição de 2% (P/P base seca) de lípide.

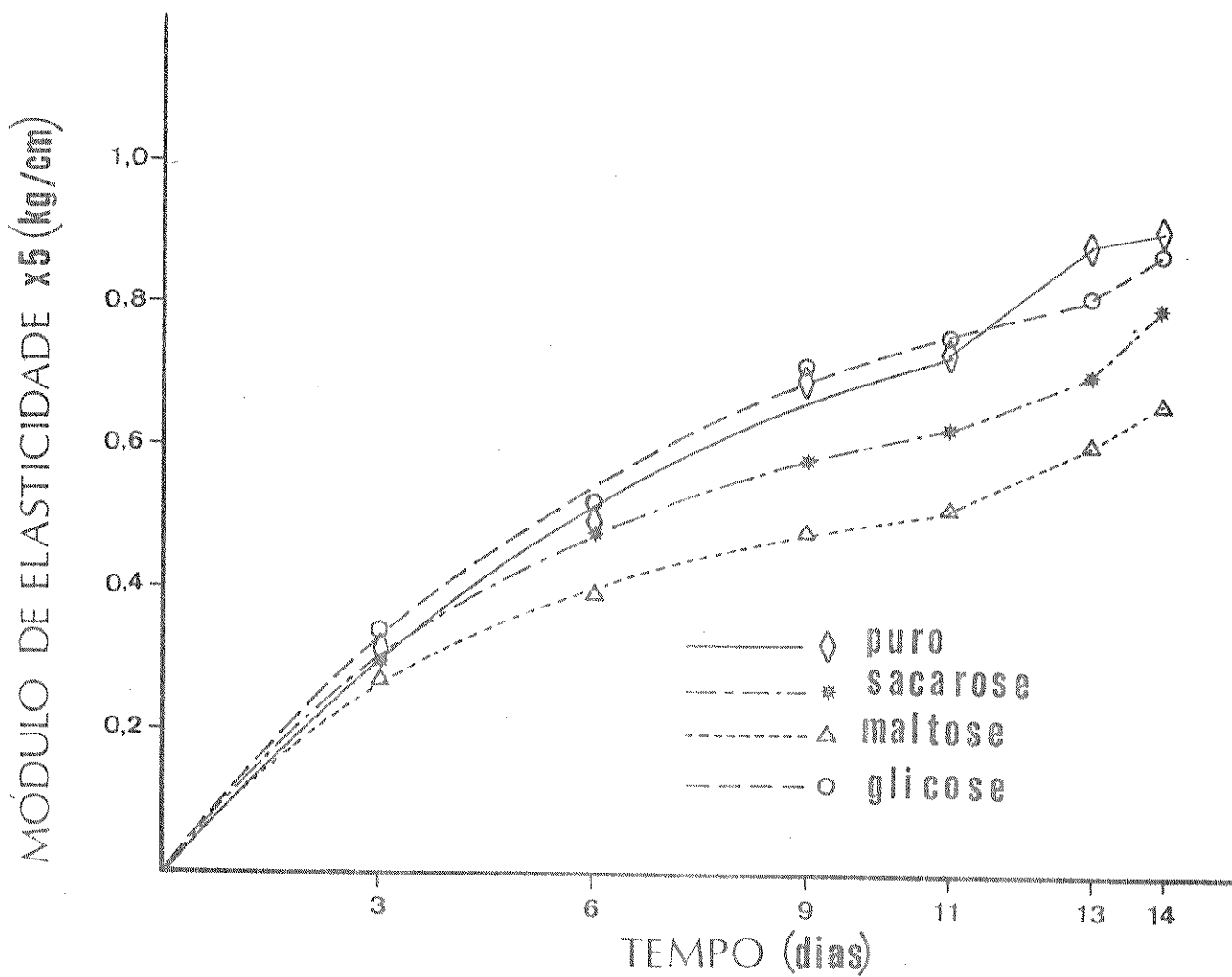


Fig. 11 Desenvolvimento do m3dulo de elasticidade (força/deformação) com o tempo, de g3eis de amido Waxy, com a adiç3o de 18% (P/V) de açúcar.

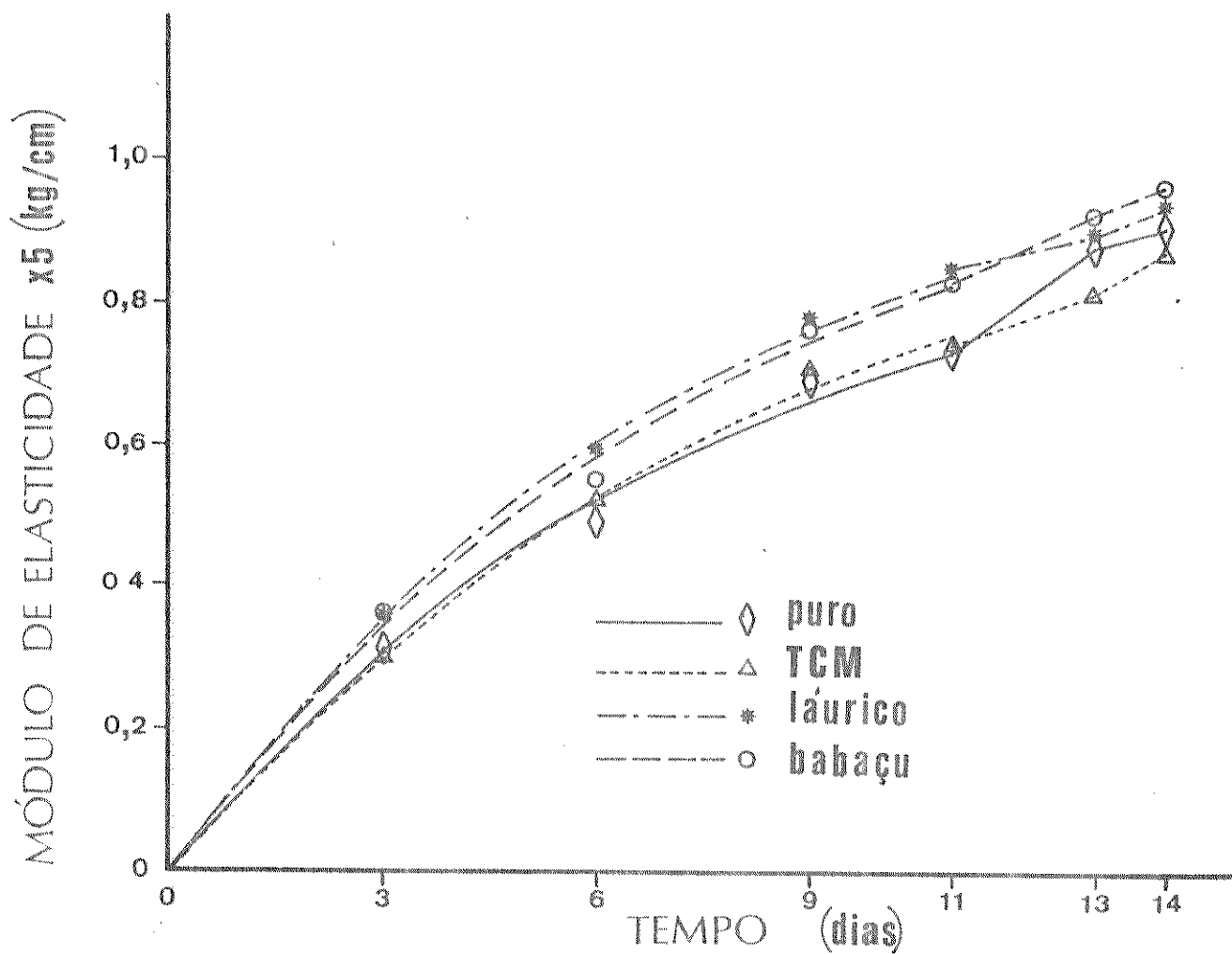


Fig. 12 Desenvolvimento do módulo de elasticidade (força/deformação) com o tempo, de géis de amido Waxy, com a adição de 2% (P/P base seca) de lípide.

lo de elasticidade com o tempo) a curva padrão (gel de amido puro); a glicose mostrou pouca influência e a sacarose, valores intermediários.

Os lípidos, Láurico e Babaçu, quase que indistintamente mostraram uma leve tendência em elevar (maiores variações do módulo de elasticidade com o tempo) a curva padrão; no entanto, a curva dos géis com TCM ficou praticamente inalterada em relação ao padrão.

4.2.4. Farinha

As Figuras 13 e 14 mostram as variações do módulo de elasticidade (força/deformação) com o tempo, para os géis de farinha. O aumento do módulo de elasticidade também foi acentuado até o 3º dia de estocagem com pouca variação após este período, com exceção do gel de farinha em que adicionou amido Waxy, que teve uma variação lenta e praticamente constante em toda a extensão da curva.

Como observado anteriormente para os géis de amido, os géis de farinha contendo açúcares apresentaram variações, no módulo de elasticidade, menores que o padrão (gel de farinha pura). Este efeito foi maior com a sacarose 1M (36% P/V) seguido imediatamente da glicose 2M (36% P/V) e a glicose 1M (18% P/V), entre a sacarose 1M e o padrão.

Os géis contendo lípidos (TCM e Gordura) apresentaram uma variação, do módulo de elasticidade (força/deformação) com o tempo, maior que o padrão, não havendo distinção entre os lípidos individuais.

Quando sacarose 1M (36% P/V) e gordura 6% (P/P) foram adicionadas juntamente em um gel feito com farinha de milho, as va

Fig. 13. Desenvolvimento do módulo de elasticidade (força/deformação) com o tempo, de géis de farinha de milho, com a adição de 1M (18% P/V) e 2M (36% P/V) de glicose, 1M (36% P/V) de sacarose e 6% (P/P base seca) de lípide.

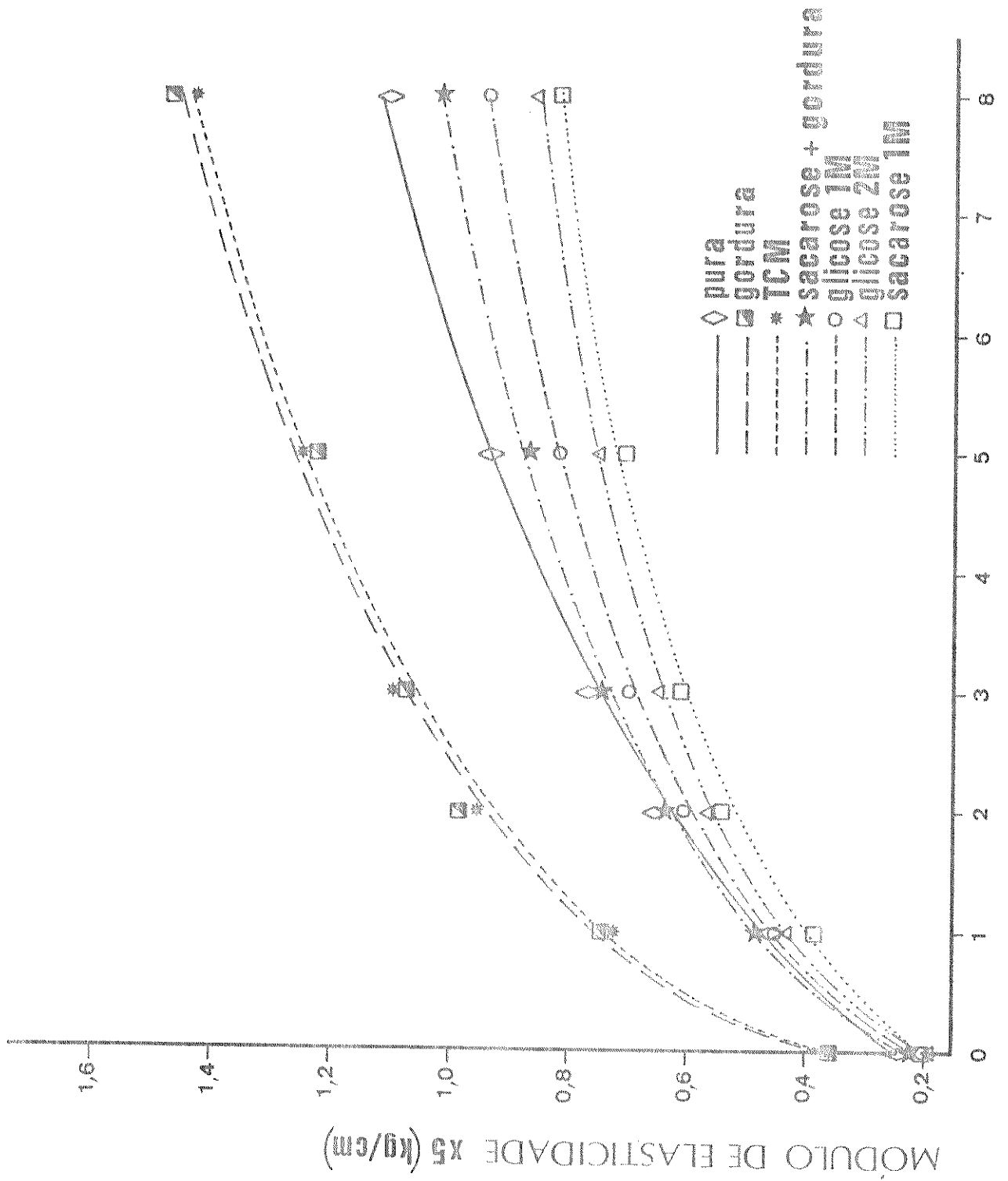
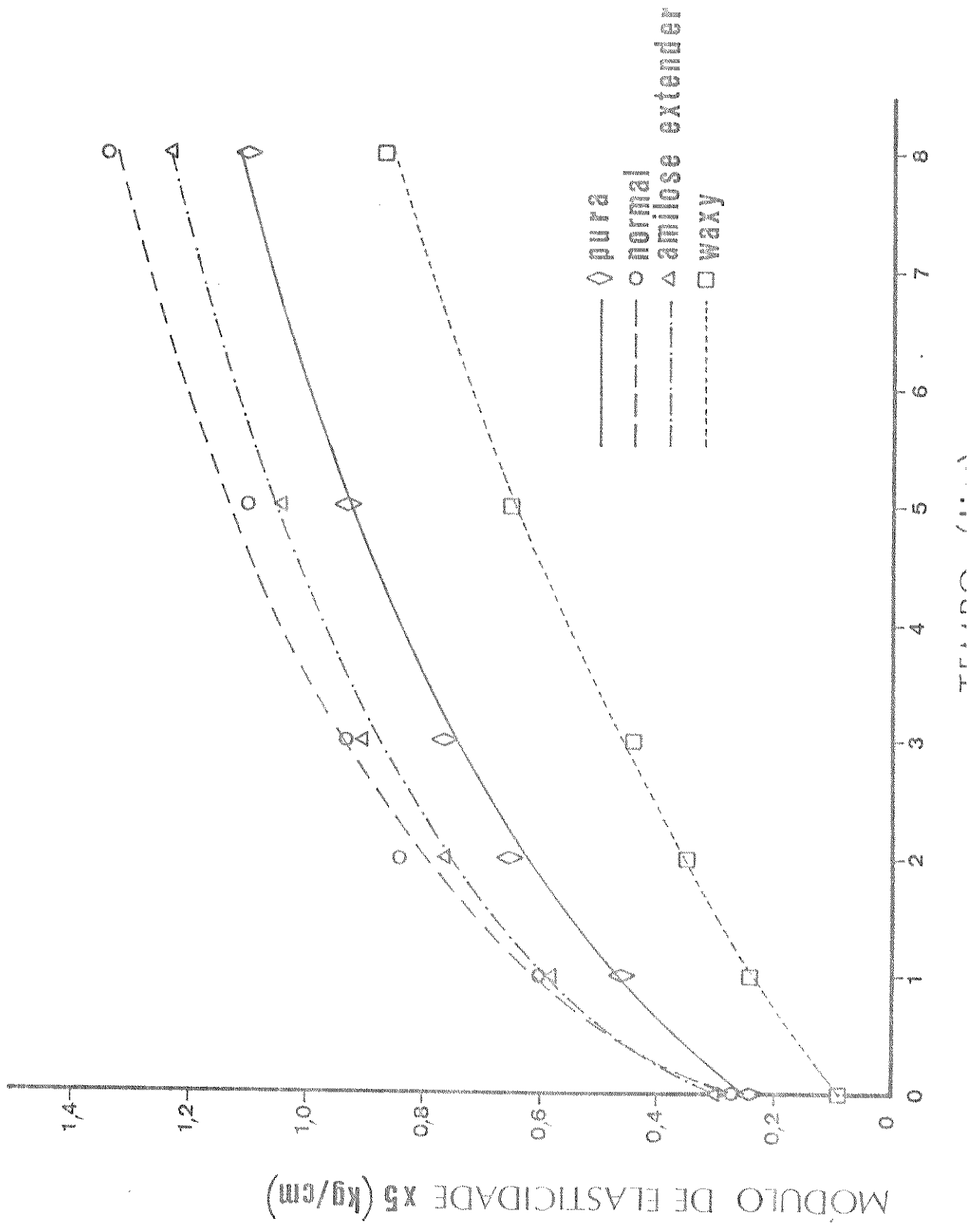


Fig. 14 Desenvolvimento do módulo de elasticidade (força/deformação) com o tempo, de géis de farinha de milho, com a adição de 20% (P/P) de amido, em relação a matéria seca total.



riações do módulo de elasticidade (força/deformação) com o tempo foram menores que as do padrão (gel de farinha pura), indicando o efeito preponderante, nas concentrações usadas, da sacarose sobre a gordura.

Os géis de farinha, aos quais foram adicionados 20% de amido Normal e 20% de amido Amilose Extender, apresentaram curvas acima (maiores variações do módulo de elasticidade com o tempo) da curva padrão, sendo que as variações do módulo de elasticidade com o tempo foram maiores nos géis com amido Normal. Já o gel ao qual foi adicionado 20% de amido Waxy apresentou variações distintamente menores do módulo de elasticidade com o tempo.

A Figura 15 nos mostra a variação do módulo de elasticidade inicial (E_0) e final (E_L) para os géis de farinha de milho a diferentes concentrações. Verificou-se que a partir de 80% de umidade os valores E_0 e E_L tornavam-se praticamente nulos. Entretanto, abaixo de 75% de umidade, as diferenças entre E_L e E_0 foram mais evidentes. As variações de E_0 foram bem menores que a de E_L , na faixa de concentração usada por nós.

4.3. Expoente de Avrami (n) e Constante de Velocidade (k)

Pelas Tabelas 6, 7, 8 e 9 podemos observar que o expoente de Avrami (n) foi próximo à unidade em todos os casos aqui analisados, independente do tipo de amido e de outros componentes presentes ou adicionados.

A Figura 16 nos mostra a variação de $\ln (E_L - E_t)$ em função do tempo, para os amidos e farinha puros.

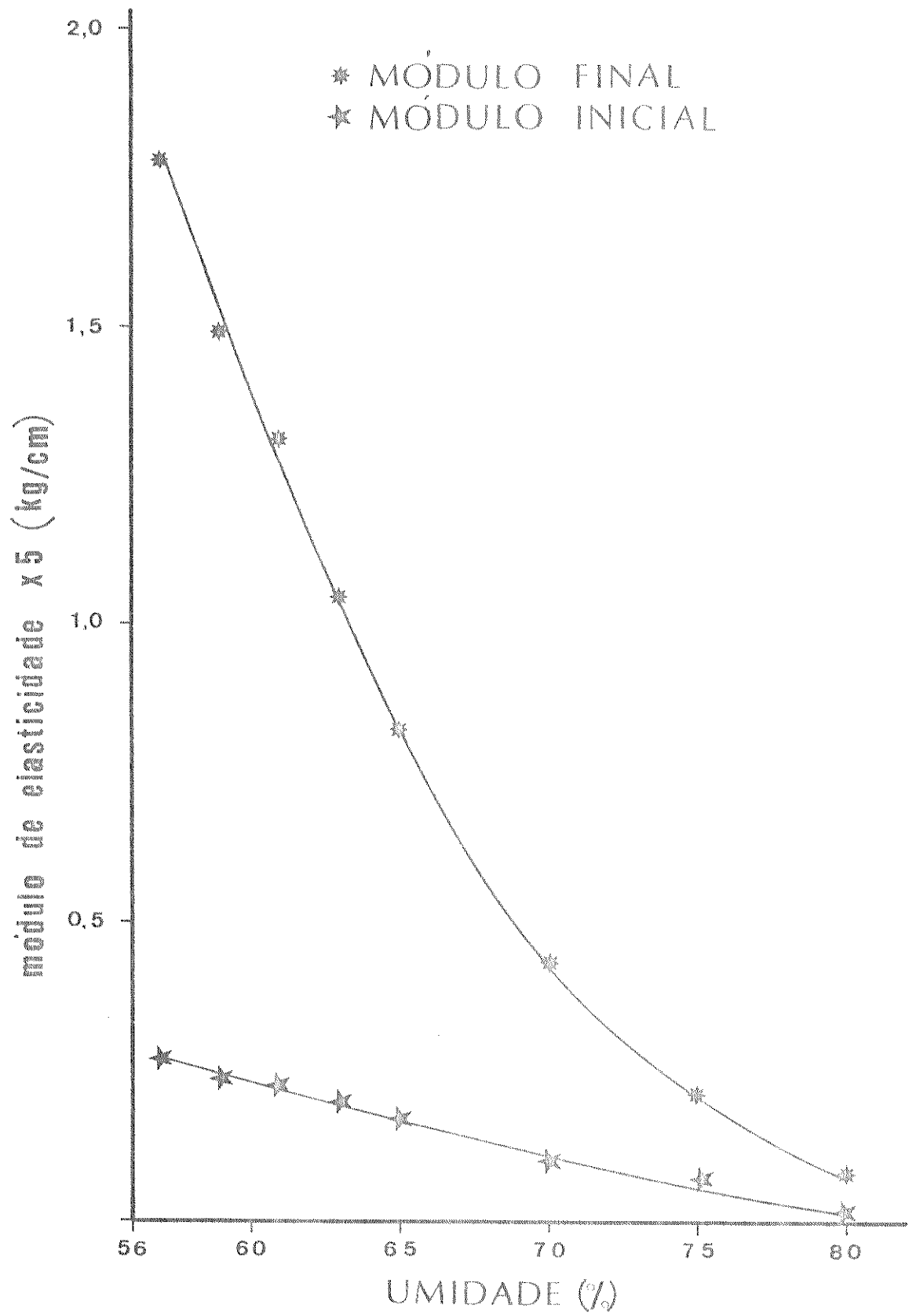


Fig. 15 Variação do módulo de elasticidade inicial e final, dos géis de farinha de milho, em função da umidade.

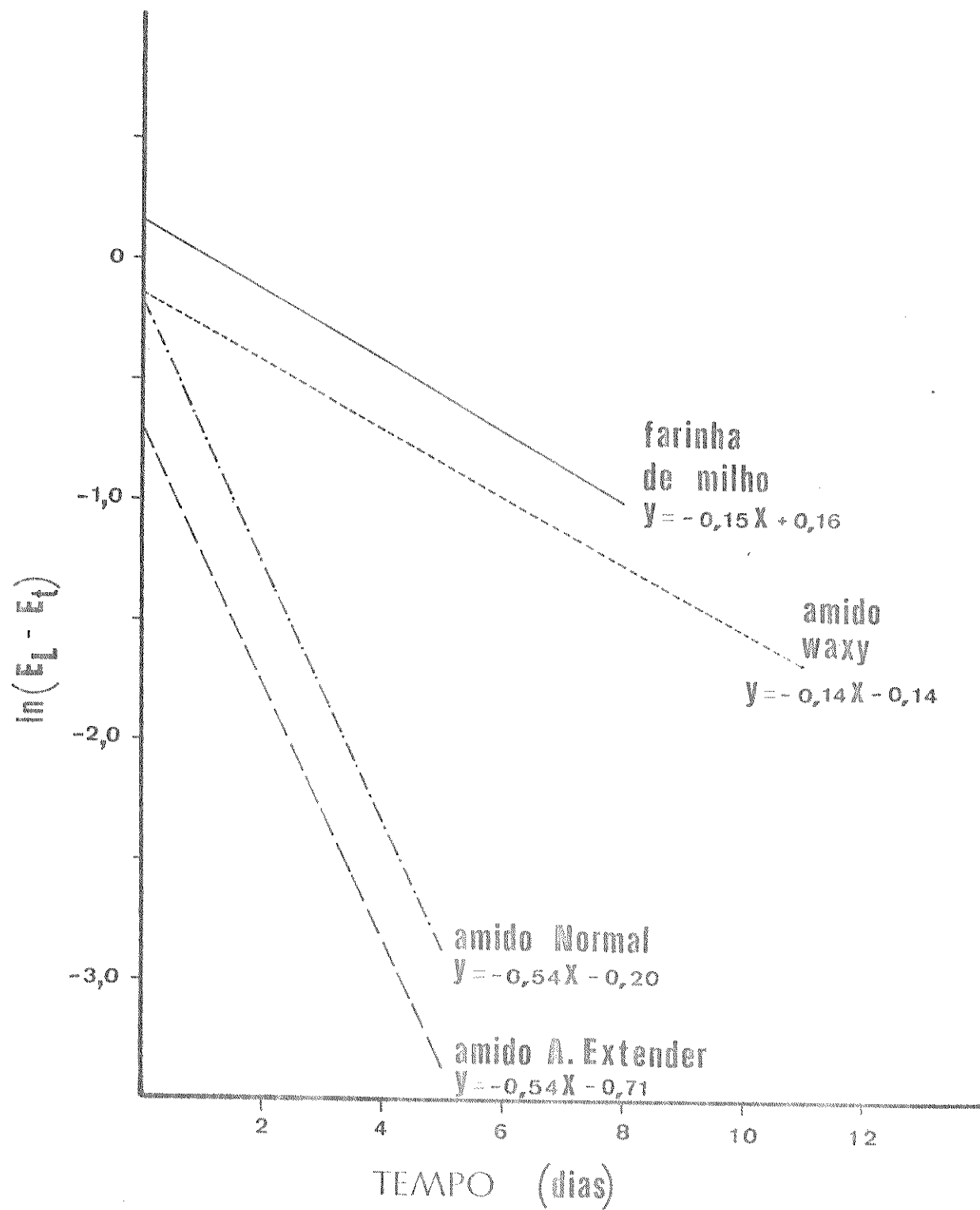


Fig. 16 Valores de $\ln(E_L - E_t)$ em função do tempo para os géis de amido e farinha de milho.

4.3.1. Amido Normal

A Tabela 6 nos mostra que os géis de amido Normal aos quais foram adicionados açúcares possuem uma velocidade de retrogradação (k) sempre superior à do padrão (gel de amido puro) e, aos que foram adicionados lípidos, sempre inferiores, mostrando que os açúcares usados propiciaram a retrogradação enquanto que os lípidos a retardaram.

Na concentração de 18% (P/V), a maltose foi o açúcar que apresentou o maior valor de velocidade de retrogradação, a glicose, o menor. Entretanto, na concentração de 36% (P/V) a maltose e a sacarose apresentaram valores semelhantes e a glicose, um valor um pouco inferior.

A velocidade de retrogradação não se alterou com os lípidos à concentração de 1% e 2% (P/P). Entretanto, à concentração de 6% de lípidos, a gordura e o Babuçu tiveram os valores de velocidade reduzidos e semelhantes, mas foi o TCM que apresentou o menor valor.

4.3.2. Amido Amilose Extender

A Tabela 7 nos mostra que os géis de amido Amilose Extender, aos quais foram adicionados açúcares, apresentaram uma velocidade de retrogradação sempre superior a do padrão (amido Amilose Extender puro), e o padrão superior aqueles aos quais foram adicionados lípidos. Embora os açúcares tenham aumentado a velocidade de retrogradação, as diferenças entre os vários açúcares foram pequenas. O mesmo aconteceu com os lípidos, pois embora eles tenham retardado a retrogradação, as diferenças entre os diferentes lípidos não foram significantes.

Tabela 6. Efeito dos açúcares e lípidos no módulo inicial e limite, expoente de Avrami, constante de velocidade e de tempo dos géis de amido Normal.

	Módulo Inicial (E _O)	Módulo Limite (E _L)	Exp. de Avrami (n)	Coef. Coef. (k)	Cte. de Veloc. (k)	Coef. Coef. (T)	Cte. de Tempo (T)
Puro	0,37	1,29	0,83	0,999	0,54	0,997	1,87
Sacarose ^A	0,49	1,22	0,87	0,999	0,57	0,997	1,75
Sacarose ^B	0,35	1,04	0,92	0,999	0,70	0,999	1,43
Maltose ^A	0,45	1,12	0,86	0,990	0,60	0,994	1,67
Maltose ^B	0,33	0,98	0,87	0,992	0,70	0,987	1,43
Glicose ^A	0,49	1,26	0,81	0,994	0,54	0,996	1,87
Glicose ^B	0,36	1,05	0,82	0,993	0,68	0,996	1,46
TCM ^I	0,51	1,38	0,83	0,999	0,52	0,997	1,91
TCM ^{II}	0,52	1,39	0,88	0,999	0,50	0,998	2,00
TCM ^{III}	0,45	1,25	0,85	0,999	0,41	0,995	2,40
Láurico ^I	0,46	1,40	0,86	0,999	0,51	0,999	1,95
Láurico ^{II}	0,42	1,47	0,89	0,995	0,50	0,992	2,02
Babaçu ^I	0,48	1,48	0,95	0,995	0,52	0,998	1,91
Babaçu ^{II}	0,53	1,31	0,85	0,999	0,51	0,993	1,96
Babaçu ^{III}	0,46	1,37	0,84	0,997	0,45	0,996	2,21
Gordura ^{III}	0,53	1,43	0,99	0,986	0,45	0,993	2,20

A. 18% (P/V)

B. 36% (P/V)

I. 1% (P/P base seca)

II. 2% (P/P base seca)

III. 6% (P/P base seca)

Tabela 7. Efeito dos açúcares e lípidos no módulo inicial e limite, expoente de Avrami, constante de velocidade e de tempo dos géis de amido Amilose Extender.

	Módulo Inicial (E_0)	Módulo Limite (E_L)	Exp. de Avrami (n)	Corr. Corr.	Cte. de Veloc. (k)	Corr. Corr.	Cte de Tempo (T)
Puro	0,58	1,14	0,94	0,985	0,54	0,984	1,86
Sacarose ^A	0,49	0,91	0,79	0,999	0,72	0,995	1,38
Maltose ^A	0,53	0,89	0,76	0,996	0,70	0,995	1,45
Glicose ^A	0,55	0,90	1,00	0,999	0,71	0,999	1,40
TCM ^{II}	0,67	1,15	0,83	0,999	0,49	0,997	2,06
Láurico ^{II}	0,66	1,18	0,93	0,994	0,51	0,999	1,97
Babaçu ^{II}	0,61	1,17	0,79	0,978	0,52	0,994	1,94

A. 18% (P/V)

II. 2% (P/P base seca)

4.3.3. Amido Waxy

A Tabela 8 mostra que os géis de amido Waxy aos quais foram adicionados açúcares, apresentaram um pequeno acréscimo na velocidade de retrogradação, sendo mais evidenciado pela maltose, seguido pela sacarose. A glicose não apresentou variações.

A adição dos lípidos, TCM e Láurico, não apresentou qualquer variação na velocidade. Somente a Gordura mostrou uma pequena diminuição na velocidade de retrogradação.

4.3.4. Farinha

A Tabela 9 mostra que os géis de farinha em que foram adicionados açúcares também possuem uma velocidade de retrogradação superior a do padrão (gel de farinha pura). Efeito semelhante ocorreu nos géis de farinha em que foram adicionados amido Normal e Amilose Extender, bem como naquele em que se adicionou sacarose e gordura juntos. O efeito da sacarose 1M (36% P/V) foi semelhante à glicose 2M (36% P/V).

Os géis em que foram adicionados os lípidos separadamente possuem uma velocidade de retrogradação ligeiramente inferior a do padrão, não demonstrando uma distinção entre si. Entretanto, a adição do amido Waxy mostrou uma marcante diminuição da velocidade.

O sistema em que se usou sacarose e gordura juntos mostrou valores intermediários entre aqueles em que só se usou sacarose ou só gordura.

4.4. Propriedades da Pasta de Amidos Puros

As propriedades de pasta, determinadas pelo viscoamilo

Tabela 8. Efeito dos açúcares e lípidos no módulo inicial e limite, expoente de Avrami, constante de velocidade e de tempo dos géis de amido Waxy.

	Módulo Inicial (E ₀)	Módulo Limite (E _L)	Exp. de Avrami (n)	Corr. Corr.	Cte. de Veloc. (k)	Corr. Corr.	Cte. de Tempo (T)
Puro	0,00	0,93	1,04	0,992	0,14	0,994	7,09
Sacarose ^A	0,00	0,74	0,97	1,000	0,16	0,999	6,06
Maltose ^A	0,00	0,60	0,90	0,998	0,17	0,999	5,81
Glicose ^A	0,00	0,96	0,99	0,994	0,14	0,996	7,09
TCM ^{II}	0,00	0,96	1,08	0,998	0,14	0,997	7,19
Íaurico ^{II}	0,00	1,10	1,02	0,999	0,14	0,999	7,35
Babaçu ^{II}	0,00	1,08	1,00	0,994	0,13	0,997	7,52

A. 18% (P/V).

II. 2% (P/P base seca).

Tabela 9. Efeito dos açúcares, lípides e amidos no módulo inicial e limite, expoente de Avrami, constante de velocidade e de tempo dos géis de farinha de milho.

	Módulo Inicial (E _O)	Módulo Limite (E _L)	Exp. de Avrami (n)	Corr. Corr.	Cte. de Veloc. (k)	Corr. Corr.	Cte. de Tempo (T)
Pura	0,24	1,49	0,86	0,998	0,15	0,995	6,85
Sacarose ^A	0,20	0,90	0,90	0,994	0,25	0,996	4,03
Glicose ^B	0,20	1,10	0,68	0,996	0,20	0,990	5,08
Glicose ^C	0,19	0,95	0,79	0,999	0,24	0,995	4,17
TCM ^{III}	0,36	1,90	0,71	0,995	0,14	0,983	6,90
Gordura ^{III}	0,36	1,93	0,67	0,994	0,14	0,982	7,14
Sacarose ^A e Gordura ^{III}	0,22	1,20	0,81	0,998	0,20	0,994	5,08
A. Normal ^a	0,27	1,60	0,80	0,994	0,19	0,994	5,15
A. Amilose Extender ^a	0,30	1,55	0,80	0,998	0,16	0,993	6,10
A. Waxy ^a	0,09	1,47	0,96	0,998	0,10	0,999	9,61

A. 1M (36% P/V)

B. 1M (18% P/V)

C. 2M (36% P/V)

III. 6% (P/P base seca)

a. 20% (P/P) em relação a matéria seca total

grafo Brabender, para os amidos Normal, Amilose Extender e Waxy , a uma concentração de 40g (base 14% de umidade) em 450 ml. de água, estão demonstradas na Figura 17.

O amido Normal apresentou uma temperatura inicial da pasta de 74°C e uma faixa de gelatinização de 17°C. A viscosidade máxima foi de 450 U.A. (Unidades Amilográficas), a viscosidade mínima de 400 U.A. e a temperatura de viscosidade máxima de 91°C. A viscosidade à 95°C foi de 440 U.A. e à 40°C, na fase de resfriamento, de 1050 U.A.. Também na fase de resfriamento de 95°C à 40°C , este amido apresentou um aumento de viscosidade com a diminuição de temperatura, em dois estágios, sendo que o aumento foi maior no primeiro do que no segundo estágio.

Na concentração usada, o amido Amilose Extender não apresentou qualquer variação de viscosidade em todo o viscoamilograma.

O amido Waxy apresentou uma temperatura inicial de pasta de 70°C e uma faixa de gelatinização de 2°C. A viscosidade máxima foi de 1000 U.A. e a viscosidade mínima de 250 U.A. A viscosidade à 95°C foi de 400 U.A. e, 40°C, na fase de resfriamento, de 460 U.A..

4.5. Propriedades da Pasta de Amido com adição de Açúcares e Lípidos

As Figuras 18, 19, 20, 21 e 22 mostram os amilogramas referentes ao amido Normal com a adição de lípidos e açúcares. A Tabela 10 mostra os parâmetros que caracterizam as propriedades da pasta determinadas pelo amilógrafo.

Pelas Figuras 18 e 19 ou pela Tabela 10 podemos notar

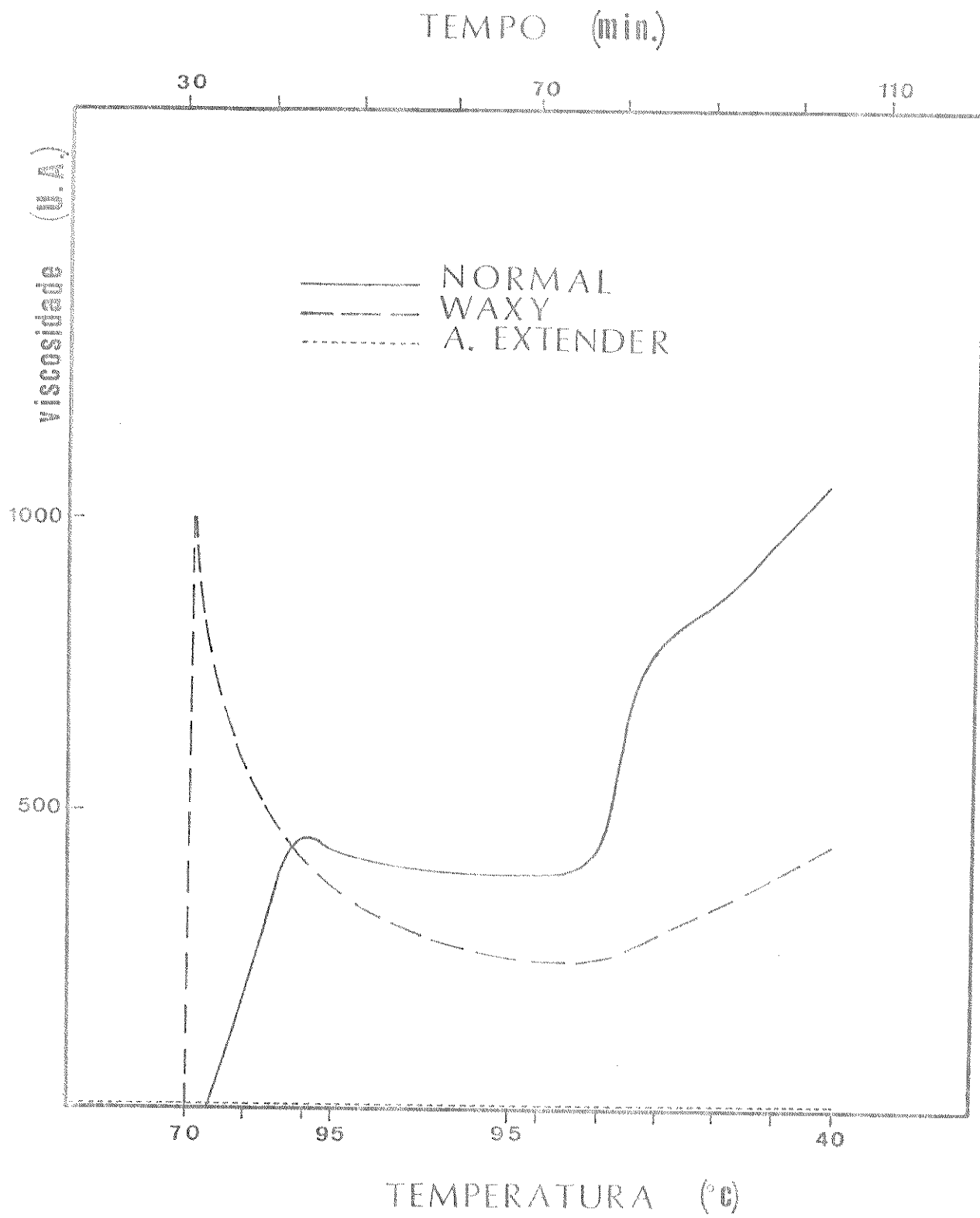


Fig. 17 Amilograma das suspensões de amido Normal, Amilose Extender e Waxy.

que os açúcares mostraram uma tendência em elevar a temperatura inicial da pasta, a viscosidade máxima, a temperatura de viscosidade máxima e a viscosidade mínima, e de diminuir marcadamente a viscosidade à 40°C e a viscosidade final à 40°C no ciclo de resfriamento.

Estes efeitos, à concentração de 0,5M de açúcar, foram mais evidenciados com a maltose (18% P/V) do que com a sacarose (18% P/V) e a glicose (9% P/V). Entretanto, à 1M a sacarose (36% P/V) mostrou um efeito maior que a maltose (36% P/V).

O primeiro estágio da fase de resfriamento de 95° à 40°C, caracterizado no amido puro, foi minimizado quando se adicionou açúcar a 0,5M e não se apresentou quando se adicionou sacarose ou maltose a 1M (36% P/V).

De uma maneira geral, os dissacarídeos tiveram maior influência nas propriedades de pasta que a glicose.

Os lípidos, quando comparados ao padrão (amido normal puro) não apresentaram mudanças na temperatura inicial da pasta em nenhuma das concentrações usadas.

Quando utilizados a 1 e 2% (P/P), os lípidos apresentaram somente variações significativas no ciclo de resfriamento, quando comparados ao amido puro. O TCM provocou à 40°C, uma diminuição e o Babaçu e o Láurico, um aumento da viscosidade. No entanto, a viscosidade final à 40°C foi aumentada pelos 3 lípidos usados.

Quando utilizados a 6% (P/P), o TCM, o Babaçu e a Gordura tiveram seus valores de viscosidade máxima um pouco maiores que os do padrão. Os valores de viscosidade à 40°C no ciclo de

resfriamento foram menores, enquanto que os de viscosidade final à 40°C foram maiores que o padrão, mas semelhante entre si. O TCM a 6% (P/P) também mostrou um decréscimo nos valores de viscosidade máxima, faixa de gelatinização, viscosidade à 95°C e viscosidade mínima à 95°C.

A presença dos dois estágios da fase de resfriamento de 95°C à 40°C, caracterizado no amido puro, já não foi verificada em presença de 1% (P/P) de lípido.

Fig. 18 Amilogramas das suspensões de amido Normal, com a adição de 0,5M (9% P/V de glicose e 18% P/V de sacarose e malto-
se) de açúcar.

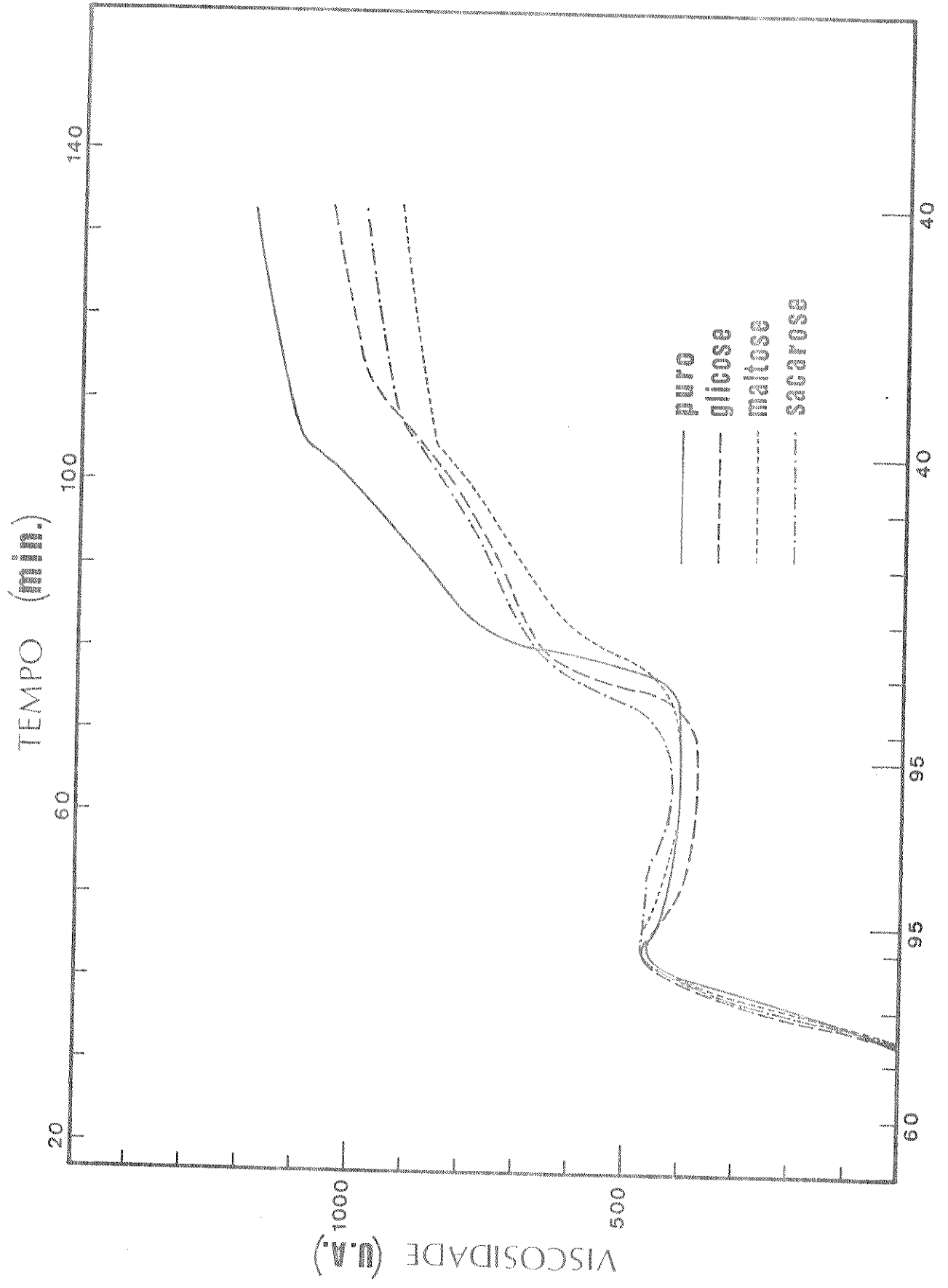


Fig. 19 Amilogramas das suspensões de amido Normal, com a adição de 1M (18% P/V de glicose e 36% P/V de sacarose e maltose) de açúcar.

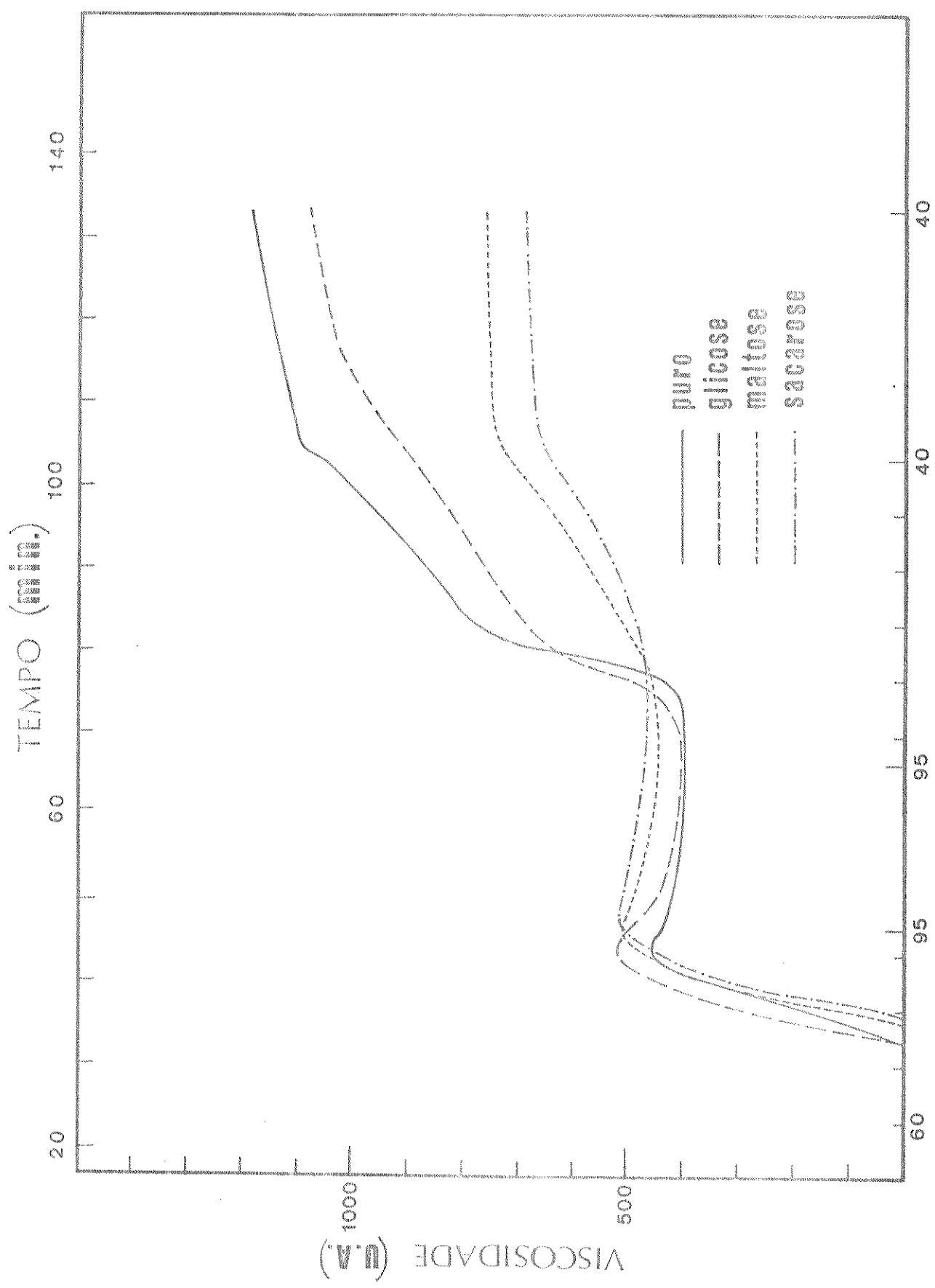


Fig. 20 Amilogramas das suspensões de amido Normal, com a adição de 1% (P/P base seca) de lípide.

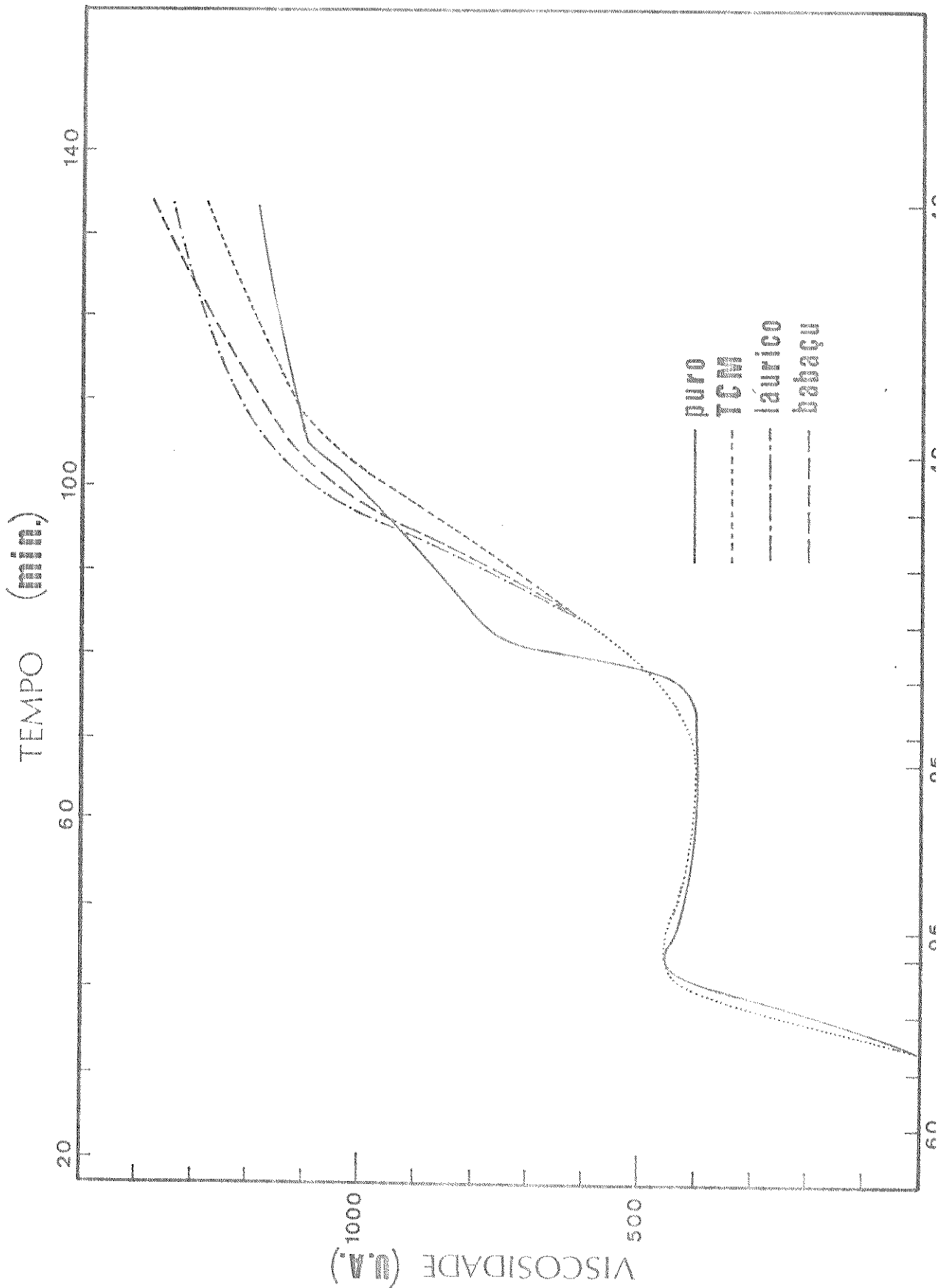


Fig. 21 Amilogramas das suspensões de amido Normal, com a adição de 2% (P/P base seca) de lípide.

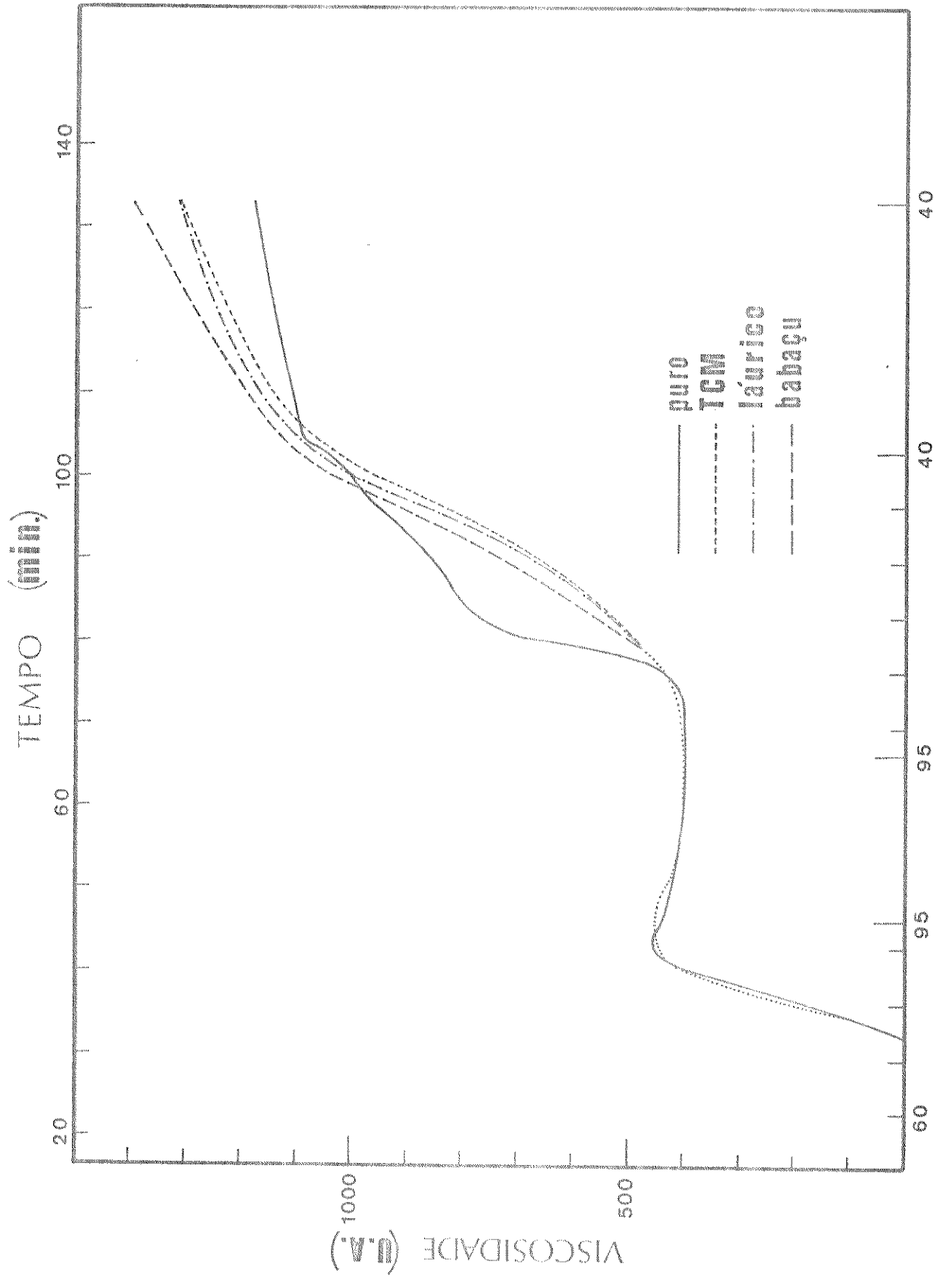


Fig. 22 Amilogramas das suspensões de amido Normal, com a adição de 6% (P/P base seca) de lípide.

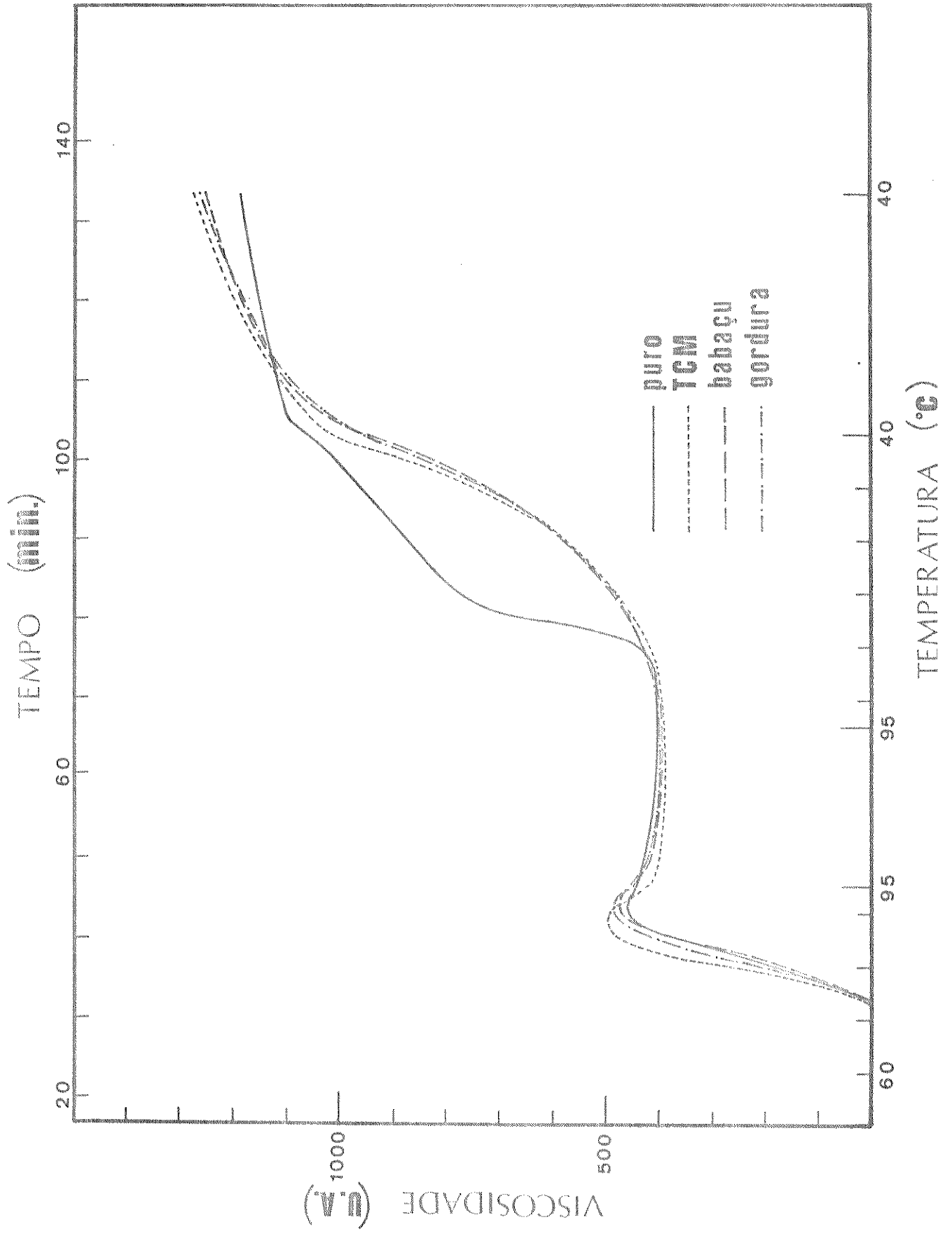


Tabela 10. Efeito dos açúcares e lípidos nas propriedades da pasta do amido Normal.

	Temperatura Inicial de Gelatinização (°C)	Viscos. Máxima (U.A.)	Temp. de Viscos. Máxima (°C)	Faixa de Gelat. (°C)	Viscos. a 95°C (U.A.)	Viscosidade Min. a temp. cte. de 95°C (U.A.)	Viscos. a 40°C no ciclo de resfriamento (U.A.)	Viscosidade Final a 40°C (U.A.)
Puro	74,0	450	91,0	17,0	440	400	1050	1180
Sacarose A	74,5	475	92,5	18,0	465	415	870	980
Sacarose B	79,0	515	95(2)*	16,0	500	475	640	690
Maltose A	74,5	475	92,5	18,0	465	400	835	920
Maltose B	77,5	510	95(0,5)*	17,5	510	445	715	755
Glicose A	74,5	465	91,0	16,5	440	370	860	1040
Glicose B	74,5	515	91,5	17,0	495	400	890	1050
TCM I	74,5	460	93,5	19,5	455	400	1015	1275
TCM II	74,0	450	93,5	19,5	450	400	1035	1315
TCM III	73,0	500	88,0	15,0	385	385	1025	1270
Láurico I	74,0	460	93,5	19,5	455	400	1140	1335
Láurico II	74,0	460	93,5	19,5	450	400	1070	1315
Babaçu I	74,0	460	93,5	19,5	455	400	1100	1370
Babaçu II	74,0	450	93,5	19,5	450	400	1110	1400
Babaçu III	74,0	470	92,0	18,0	450	390	945	1250
Ordura III	73,0	480	90,0	17,0	455	400	965	1255

A. 0,5M (9% P/V de glicose ou 18% P/V de sacarose ou maltose)

B. 1M (18% P/V de glicose ou 36% P/V de sacarose ou maltose)

I. 1% (P/P base seca) de lipíde

II. 2% (P/P base seca) de lipíde

III. 6% (P/P base seca) de lipíde

* Minutos passados, após alcançar 95°C, para

atingir a viscosidade máxima.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Retrogradação dos Géis de Amido e Farinha de Milho durante Es tocagem

5.1.1. Mecanismo de cristalização

O expoente de Avrami (n) foi próximo da unidade em todos os sistemas investigados (géis de 3 tipos de amido e de farinha de milho), indicando que a cristalização em todos estes casos ocorreu através de uma nucleação instantânea seguida de um crescimento unidimensional.

A adição de açúcares ou lípidos não alterou o modo de cristalização dos amidos. Estes resultados estão em concordância com diversos trabalhos utilizando amido de trigo (17,21,44, 61), e amido de mandioca (42).

5.1.2. Influência dos açúcares

Em todas as experiências realizadas com géis de amido de milho, os açúcares (18% e 36% P/V) diminuíram o módulo de elasticidade, ao mesmo tempo que aumentaram a velocidade de retrogradação. Os mesmos resultados foram observados por Maxwell e Zobel (59) em géis de amido de trigo.

A aceleração da velocidade de retrogradação e a diminuição do módulo de elasticidade foram comprovados em géis de farinha de milho. Os valores da velocidade de retrogradação, neste caso, se apresentaram menores que aqueles do amido Normal, pela presença de outros compostos tais como gordura, proteína, fibra os quais diluem o amido ou interferem na sua retrogradação. Além disto, existe uma maior relação água:amido, do que nos géis de ami-

do, devido à dificuldades práticas em se obter uma pasta de farinha de menor umidade que fosse manuseável.

Nossos resultados diferiram dos de Maxwell e Zobel (59) quanto aos efeitos dos açúcares individuais. Eles encontraram que a aceleração de retrogradação com a frutose foi mais marcante em relação à sacarose e dextrose. O efeito da sacarose foi desprezível e o da dextrose, intermediário entre a frutose e sacarose. Já em nosso estudo, os dissacarídeos maltose e sacarose, em geral, foram mais efetivos que a glicose. Cabe ressaltar que as quantidades de açúcares usadas por Maxwell e Zobel em amido de trigo:água:açúcar (1:1:1 P/P/P) foram bem superiores às utilizadas por nós (máxima de 36% P/V em relação a água total ou 1:1,22:0,44 de amido:água:açúcar).

Os efeitos dos açúcares na gelatinização são geralmente atribuídos a sua capacidade de competir pela molécula de água diminuindo, assim, a disponibilidade de água para os grânulos de amido (24,34,83). Os dissacarídeos mostraram-se geralmente mais efetivos que os monossacarídeos (8,83). Por outro lado, não encontramos nenhum trabalho explicando a atuação dos açúcares na retrogradação de géis de altas concentrações de amido.

Considerando que nossos resultados abrangem poucos valores de concentração e apenas 3 tipos de açúcares, não podemos fazer nenhuma afirmação sobre o modo de ação dos açúcares. No entanto, parece existir uma relação entre tamanho da molécula e/ou número de hidroxilas disponíveis no açúcar e a velocidade de retrogradação, pois o efeito da sacarose 1M foi essencialmente igual ao da glicose 2M nos géis de amido Normal e farinha de milho com 36% (P/V)

de açúcar. Analogamente, nos géis de amido Normal e Amilose Extender com 18% (P/V) de açúcar, a sacarose 0,5M mostrou um efeito comparável ao da glicose 1M. Notou-se também que, quando se aumentou a concentração, o efeito dos açúcares foi maior.

5.1.3. Influência dos lípidos

Com uma exceção (gel de amido Normal com 6% de TCM) a adição de lípidos aumentou o módulo de elasticidade, sendo que tal efeito tendeu a diminuir com crescentes concentrações de lípidos, como demonstrado mais claramente com o TCM.

Os lípidos abaixaram a velocidade de retrogradação e tal comportamento tornou-se mais efetivo com a crescente concentração dos lípidos.

Devido ao fato de que os lípidos variaram em vários aspectos (tamanho da cadeia, porcentagem de triglicerídeo, grau de insaturação), foi difícil comparar e explicar suas atuações. Desprezando os resultados com 1% e 2% de lípido, pois as diferenças foram pequenas, o TCM foi claramente mais efetivo em reduzir a velocidade de retrogradação que o Babaçu na concentração de 6%. A gordura, que foi adicionada somente na concentração de 6%, mostrou um efeito semelhante ao do Babaçu. Estes resultados indicam que a efetividade dos lípidos na diminuição da velocidade de retrogradação aumenta enquanto o tamanho da cadeia diminui. Os efeitos do Babaçu e da gordura foram comparáveis e parece que o efeito da insaturação compensou o efeito de cadeia mais comprida da gordura e maior porcentagem de triglicerídeos. Isto é, a insaturação diminui a velocidade de retrogradação enquanto que o tamanho e a porcentagem de triglicerídeo a aumentam.

A hipótese de que haja complexação entre os lípidos e as moléculas de amido, explicação esta considerada mais plausível no caso de monoglicerídeos, parece pouco provável com os triglicerídeos. Além da possibilidade de que a molécula mais volumosa de triglicerídeo dificulta a formação de complexos de inclusão, o comportamento dos lípidos neste trabalho não é compatível com a formação de complexos. Por exemplo, Lagendijk e Pennings (52) mostraram que a complexação aumenta com o comprimento da cadeia de monoglicerídeo. Em nosso trabalho o TCM, que tem o menor comprimento de cadeia, foi o que mais retardou a retrogradação. Nossos resultados também sugerem que a insaturação da gordura contribui para a diminuição da velocidade de retrogradação, mas certos autores afirmaram que a complexação dos monoglicerídeos diminui com a insaturação (52) pela introdução de um impedimento estérico (77). Osman et al (76) mostraram que o triglicerídeo por eles usado (óleo de soja), não mostrou indicações de formação de complexo com a amilose, observado através de difração de raio-x.

Os resultados do presente trabalho nos levam a crer que, possivelmente os lípidos atuem como uma cobertura mecânica dos grânulos de amido, podendo provocar uma dificuldade na aproximação das moléculas solúveis com o grânulo, na exudação de amido solúvel e na absorção de água pelo grânulo contribuindo, assim, para a retardação da cristalização do amido. Strandine et al (97) sugeriram que um dos modos de ação dos monoglicerídeos seria a cobertura mecânica de parte do grânulo de amido reduzindo, assim, sua capacidade de absorver água e sua quantidade de amido solúvel. Isso retardaria ou inibiria o intumescimento do grânulo e seu subse-

quente colapso ou ruptura, bem como o aumento de rigidez.

Os resultados com gel de farinha de milho, no qual sacarose e gordura foram adicionados juntos, forneceram uma outra demonstração do efeito contrário entre açúcar e lípidos. Os valores de módulo de elasticidade e de velocidade de retrogradação foram intermediários entre aqueles em que só se usou sacarose ou só gordura, mostrando que o efeito de um, contrabalança o efeito do outro.

5.1.4. Influência dos amidos

Os géis de amido Amilose Extender apresentaram um aumento menor no módulo de elasticidade com o tempo, em comparação com o amido Normal. Entretanto, devido à dificuldade de gelatinização desse amido e da rapidez de recristalização logo após cozido sua velocidade de retrogradação foi semelhante a do amido Normal. Quando adicionado à farinha de milho, o efeito do amido Normal foi evidenciado pelo maior valor de velocidade do que o de amido Amilose Extender. A razão deste resultado talvez esteja relacionada com a dificuldade que o amido Amilose Extender tem em se gelatinizar e fornecer amido solúvel ao meio, mantendo a integridade do grânulo.

Já, o amido Waxy apresentou uma velocidade de retrogradação bastante lenta, mostrando valores de velocidade bastante abaixo dos valores dos outros dois amidos. Isto se deve ao fato de que o amido Waxy é bastante susceptível à gelatinização e, por ser constituído somente de cadeias longas e ramificadas (amilopectina), existe uma maior dificuldade das moléculas se agruparem ordenadamente para a formação dos cristais.

A adição do amido Waxy à farinha de milho, provocou um decréscimo bastante acentuado no módulo de elasticidade e na velocidade de retrogradação. Portanto, seu uso é recomendável quando se deseja impedir a retrogradação, visto que apenas a adição de 20% deste amido foi marcadamente efetiva.

Os módulos de elasticidade foram bastante afetados pela concentração de água, como nos mostram os resultados das variações dos módulos de elasticidade inicial e final em função da umidade. Esta curva está em plena concordância com o trabalho de Maxwell e Zobel (59), onde encontraram relação semelhante utilizando amido de trigo. Eles relatam que a rigidez final é marcadamente afetada pelo nível de umidade, não só porque a cristalinidade total decresce (33) mas também porque é a rede ("network") é mais lubrificada pela água (59).

5.2. Comportamento das Pastas de Amido durante a Gelatinização e Subsequente Resfriamento

Os amilogramas dos amidos puros estão em plena concordância com os apresentados por Banks e Greenwood (6). O amilograma do amido Normal apresentou uma ampla faixa de gelatinização, demonstrando que a energia necessária para romper as forças internas dos grânulos, não foi uniforme. Já, no amilograma do amido Waxy, esta energia foi uniforme pois apresentou uma faixa de gelatinização pequena.

A altura da viscosidade máxima do amido Normal é bem menor que a do amido Waxy, indicando que ele possui um menor intumescimento e ou menor exudação de amido solúvel. Miller et al (68)

afirmaram que a viscosidade ainda continua a crescer mesmo quando os grânulos pararam de intumescer, causada pela formação de uma rede ("network") de amido solúvel entre os grânulos.

A grande queda de viscosidade após a viscosidade máxima que se observou no amido Waxy, em comparação ao amido Normal, indica que sua susceptibilidade à quebra por ação mecânica foi muito grande, fragmentando seus grânulos. Em consequência disso, a tendência desse amido a se agrupar e formar gel é pequena. O oposto aconteceu com o amido Normal, que possui uma baixa susceptibilidade à quebra mecânica e uma alta tendência à formação de gel. Este fato é explicado por Campbell e Briant (15) que afirmaram que é necessária a presença de suficientes grânulos intactos e de amilose em solução, para que haja formação de gel.

A presença dos dois estágios, observados na fase de resfriamento do amido Normal, foi decorrente de dois tipos diferentes de agregação.

O amido Amilose Extender não apresentou nenhuma variação de viscosidade em todo o viscoamilograma, indicando que possui uma grande dificuldade de ser gelatinizado, ou seja, a energia necessária para romper suas forças cristalinas é muito alta.

5.2.1. Influência dos açúcares

O aumento na temperatura da pasta dos amidos em presença de açúcares, relatado neste trabalho, já foi observado por Bean e Yamazaki (8) e Bean e Osman (7). Eles mostraram, também, que este aumento é dependente da concentração de açúcar (8) e é mais pronunciado na sacarose do que na glicose (7).

Os resultados mostram que ocorre uma inibição do inchamento dos grânulos em presença dos açúcares utilizados, indi-

cando que as moléculas de açúcar competem com o amido, pela água, inibindo assim a hidratação e conseqüentemente o inchamento do grânulo de amido (24,34,83).

Não existem dados suficientes na literatura sobre hidratação de diferentes açúcares para que nossos resultados possam ser relacionados com esta propriedade dos açúcares. Temos entretanto, através dos nossos resultados, indicações de que o número de grupos hidroxilos susceptíveis à hidratação ou a formar pontes de hidrogênio com a água não é a única variável, pois se assim fosse, os resultados para a maltose e sacarose seriam iguais.

Embora nossos resultados não nos permitam afirmar que o inchamento dos grânulos de amido seja também função da velocidade de penetração dos vários açúcares no grânulo, essa hipótese deve merecer atenção em estudos futuros.

A inibição do inchamento dos grânulos de amido acarreta um aumento na viscosidade máxima pois, sendo este parâmetro dependente da resistência dos grânulos à ação mecânica, um menor número de grânulos estarão susceptíveis à quebra (83), ou seja, quanto mais inchamento existe, maior é a susceptibilidade à quebra devido à ação mecânica. Esta mesma explicação aplica-se à maior viscosidade mínima, observada com a sacarose e maltose.

Bean e Osman (7) nos mostraram que este efeito ocorre até certo nível de concentração de açúcar, a partir do qual a inibição é tal que a viscosidade começa novamente a decrescer.

Os dois estágios, observados no amido puro, foram ainda constatados em presença dos açúcares a 0,5M e da glicose 1M, mas quando utilizamos os dissacarídeos a 1M, esta característica não mais foi notada. Provavelmente, este efeito seja decorrente

da maior inibição de intumescimento do grânulo, causada pela sacarose e maltose mas não pela glicose, na faixa de gelatinização , acarretando, assim, uma diminuição na capacidade do amido agregar-se na fase de resfriamento.

A diminuição da viscosidade à 40°C também é reflexo da inibição do inchamento. Assumindo a estrutura de Meyer et al (66), os géis de amido são formados pela associação entre terminais de amilose e amilopectina que tenham sido parcialmente difundidas do grânulo formando, assim, uma rede contínua em que a estrutura do grânulo é primordial (15). Este modelo também supõe que moléculas totalmente difundidas do grânulo contribuem na formação da rede ("network") entre os grânulos.

Esta fato foi comprovado por Campbell e Briant (15) , que demonstraram que a inibição do inchamento provoca um decréscimo na quantidade de amilose difundida no meio.

Nossos resultados estão em concordância com esta teoria, pois o sistema em que se usou a sacarose 1M mostrou uma maior inibição à hidratação refletida pela maior temperatura da pasta, maior temperatura de viscosidade máxima e maior viscosidade mínima e apresentando a menor viscosidade final. Isto indica que, neste sistema, salientou-se a influência do inchamento, com pequena quebra mecânica e pouca difusão dos componentes do amido ao meio.

Já, no sistema em que se usou glicose, a inibição não foi tão acentuada, pois quase não se verificaram variações na temperatura da pasta, na temperatura de viscosidade máxima e na viscosidade mínima. Houve somente acréscimo significativo na viscosidade máxima e o decréscimo na viscosidade final foi o menor dentre

os dos açúcares. Salienta-se, aqui, uma maior quebra mecânica e maior difusão dos componentes do amido ao meio do que na presença de sacarose.

A maltose apresentou seus efeitos semelhantes aos da sacarose, apenas a uma menor intensidade.

5.2.2. Influência dos lípidos

Na presença de lípidos, somente encontramos mudanças, embora pequenas, na faixa de gelatinização, quando utilizamos lípidos a 6%. A variação mais acentuada foi verificada com o TCM, causando um decréscimo na temperatura de viscosidade máxima, na viscosidade à 95°C e um acréscimo na viscosidade máxima.

Já na fase de resfriamento de 95 à 40°C, foram verificadas variações nas três concentrações usadas, havendo uma certa relação com a concentração. Na presença de lípidos, a viscosidade à 40°C no ciclo de resfriamento e a viscosidade final à 40°C aumentaram especialmente à concentração de 1 e 2%, com exceção do láurico, sendo que tal efeito foi menor a 6% de lípide. Verificamos também que, a 1%, a distinção entre os diversos lípidos foi maior do que a 6%, indicando que a 6% o tipo de lípide usado não foi importante nesta fase. No estudo de D'Appolonia (24), onde foi verificado o efeito de 2 a 16% de gordura hidrogenada ("shortening") nas propriedades de pasta de amido de trigo, foi encontrado também um aumento na viscosidade até 10%, a partir da qual houve um nivelamento desse efeito.

Os dois estágios, presentes na fase de resfriamento do amido Normal puro, já não foram notados quando adicionamos 1% de lípide e o aumento da viscosidade nesta fase foi retardado com o

aumento na concentração de lípido.

Como nossos resultados são restritos, não podemos apresentar nenhuma explicação sobre o modo de ação dos lípidos na fase de resfriamento. Não encontramos, também, nenhum autor que explique tais comportamentos. Yasunaga et al (106) apenas relataram que gorduras hidrogenadas ("shortening") retardaram as mudanças durante a estocagem e D'Appolonia (24), que elas estariam envolvidas na manutenção das propriedades do gel de amido durante o resfriamento.

6. CONCLUSÕES

1. A cristalização dos géis, em todos os casos estudados, ocorreu através de uma nucleação instantânea seguida de um crescimento unidimensional.

2. Dos três amidos utilizados, o amido Waxy foi o que apresentou menor velocidade de retrogradação.

3. Os açúcares (sacarose, maltose e glicose) aumentaram a velocidade de retrogradação de géis de amido, mostrando valores crescentes com a concentração. Os valores foram semelhantes para os três açúcares, quando adicionados em quantidades (%) iguais. Já com relação à molaridade, o efeito da sacarose e maltose 1M (ou 0,5M) foi semelhante ao da glicose 2M (ou 1M), indicando que a atuação dos açúcares parece estar relacionada com o tamanho da molécula e/ou número de hidroxilas do açúcar.

4. Os lípidos (TCM, Láurico, Babaçu e Gordura) diminuíram a velocidade de retrogradação de géis de amido, sendo esta inversamente proporcional à concentração. Dos 4 lípidos estudados, o mais efetivo em retardar a retrogradação foi o TCM.

5. Os mesmos efeitos dos açúcares e lípidos foram comprovados nos géis de farinha de milho, mas com uma menor intensidade.

6. A adição de 20% de amido Normal e Amilose Extender aumentou a velocidade de retrogradação de géis de farinha de milho, enquanto que a de amido Waxy a diminuiu.

7. Os açúcares retardaram a gelatinização e o aumento de viscosidade na fase de resfriamento da pasta de amido, efeitos estes crescentes com a concentração e mais pronunciados com a sacarou

se e maltose do que com a glicose.

8. Os lípidos tiveram pouca influência na gelatinização mas modificaram a curva de viscosidade na fase de resfriamento da pasta de amido. A distinção entre os lípidos foi maior a 1% que a 6%.

7. SUGESTÕES

Como sugestões à futuras pesquisas nesta área, propomos os seguintes estudos:

Para uma mais completa avaliação da influência dos açúcares e triglicerídeos na retrogradação, poderia se utilizar uma maior variação de tipo e concentração destes, bem como o efeito destes em conjunto.

Para melhor se entender o comportamento dos açúcares e lípidos nas pastas de amido obtidos no visco-amilógrafo Brabender, sugere-se quantificar a amilose solúvel em diversos pontos da curva.

Como usamos um só modo de adição de triglicerídeos, sugere-se verificar se diferentes modos de adição influenciam a retrogradação de géis de amido.

Como o amido Waxy possui baixa velocidade de retrogradação e se mostrou bastante benéfico em retardar a retrogradação de géis de farinha de milho Normal, sugere-se um estudo da retrogradação em produtos alimentares utilizando este amido ou mesmo a própria farinha de milho Waxy.

Os fornos de micro-onda estão sendo largamente introduzidos no mercado brasileiro logo, sugerimos o estudo da retrogradação em géis gelatinizados, em tais fornos.

Com o grande incentivo de uso de farinha desengordurada de milho em pães, sugerimos que seja estudada a retrogradação de pães à diferentes concentrações desta farinha.

8. BIBLIOGRAFIA

1. AACC. 1969. "Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists", ed. 89. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, Minnesota.
2. AVRAMI, M.J. 1939. Kinetic of phase change I. J. Chem. Phys. 7:1103.
3. AVRAMI, M.J. 1940. Kinetic of phase change II. J. Chem. Phys. 8:212.
4. AVRAMI, M.J. 1941. Kinetic of phase change III. J. Chem. Phys. 9:177.
5. BACHRACH, H. and BRIGGS, D.R. 1947. Studies on bread staling. II. Water relationships during staling of bread crumb and the retrogradation of starch. Cereal Chem. 14:492.
6. BANKS, W. and GREENWOOD, C.T. 1975. "Starch and its Component". Halsted Press, NY.
7. BEAN, M.L. and OSMAN, E.M. 1959. Behavior of starch during food preparation. II. Effects of different sugars on the viscosity and gel strength of starch pastes. Food Research 24:665.
8. BEAN, M.A. and YAMAZAKI, W.T. 1978. Wheat starch gelatinization in sugar solutions. I. Sucrose microscopy and viscosity effects. Cereal Chem. 55:936.
9. BECHTEL, W.G., MEISNER, D.F. and BRADLEY, W.B. 1953. The effect of crust on the staling of bread. Cereal Chem. 30:160.
10. BECHTEL, W.G. and MEISNER, D.F. 1954. Staling studies of bread.

- made with flour fractions. III. Effect of crumb moisture and of tailings starch. *Cereal Chem.* 31:176.
11. BECHTEL, W.G. and MEISNER, D.F. 1954. Staling studies of bread made with flour fractions. IV. Effect of gluten and wheat starch. *Cereal Chem.* 31:182.
 12. BICE, C.W. and GEDDES, W.F. 1949. Studies on bread staling IV. Evaluation of methods for the measurement of changes which occur during bread staling. *Cereal Chem.* 26:440.
 13. BRENNAN, J.G. and SODAH-AYERNOR, G. 1973. A study of the kinetics of retrogradation in a starch-based dough made from dehydrate Yam (*Discorea rotundata* L. Poir). *Die Stärke* 25(8):276.
 14. B.S. 684:1950. Determination of hydroxyl number. In "British Standard Methods of Analysis of Oils and Fats", p.85. British Standards Institution, London.
 15. CAMPBELL, A.M. and BRIANT, A.M. 1957. Wheat Starch pastes and gels containing citric acid and sucrose. *Fd. Research* 22:358.
 16. CARLSON, T.L.G. and LARSON, K. 1979. A study of the amylose-monoglyceride complex by Raman spectroscopy. *Stärke* 31(7): 222.
 17. CIACCO, C.F., FERNANDES, J.L.A. and ZOEGA, R.H. 1979. Effect of amylopectin external chain length on the kinetics of retrogradation of concentrated wheat starch gels. *An. Acad. brasil. Ciênc.* 51(2):249.
 18. CIACCO, C.F. and FERNANDES, J.L.A. 1979. Effect of various ions on the kinetics of retrogradation of concentrated wheat

starch gels. Stärke 31(2):51.

19. CLUSKEY, J.E., TAYLOR, N.W. and SEWELL, F.R. 1959. Relation of the rigidity of flour, starch, and gluten gels to bread staling. Cereal Chem. 36:236.
20. COLLISON, R. 1968. Starch retrogradation. In "Starch and its derivatives", p.194. Chapman and Hall Ltd., London.
21. COLWELL, K.H., AXFORD, D.W.E., CHAMBERLAIN, N. and ELTON, G.A.H. 1969. Effect of storage temperature on the ageing of concentrated wheat starch gels. J. Sci. Fd. Agric. 20:550.
22. COPPOCK, B.M., COOKSON, M.A., LANEY, D.H. and Axford, D.W.E. 1954. The role of glycerides in baking. J. Sci. Fd. Agric. 5:8.
23. CORNFORD, S.J., AXFORD, D.W.E. and ELTON, G.A.H. 1964. The elastic modulus of bread crumb in linear compression in relation to staling. Cereal Chem. 41:216.
24. D'APPOLONIA, B.L. 1972. Effect of bread ingredients on starch-gelatinization properties as measured by the Amylograph. Cereal Chem. 49:532.
25. DAVIES, T., MILLER, D.C. and PROCTER, A.A. 1980. Inclusion complexes of free fatty acids with amylose. Stärke 32(5):14
26. DERBY, R.I., MILLER, B.S., MILLER, B.F. and TRIMBO, H.B. 1975. Visual observation of wheat-starch gelatinization in limited water systems. Cereal Chem. 52:702.
27. EDELMANN, E.C. and CATHCART, W.H. 1949. Effect of surface-active agents on the softness and rate of staling of bread. Cereal Chem. 26:345.

3952/BC

28. EDELMANN, E.C., CATHCART, W.H. and BERQUIST, C.B. 1950. The effect of various ingredients on the rate of firming of bread crumb in the presence of polyxyethylene (mono) stearat and glycerol monostearate. *Cereal Chem.* 27:1.
29. ESTEVES, W. e HARTMAN, L. 1980. Triacilgliceróis de cadeia média (TCM). Método preparativo e controle de sua obtenção. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos Agrícola - UNICAMP, Campinas, SP.
30. GALAL, A.M. and JOHNSON, J.A. 1976. Effect of pectin and glyco on bread staling. *Bakers Digest* 50(6):20.
31. HANNA, T.G. and LELIÉVRE, J. 1975. An effect of lipid on the enzymatic degradation of wheat starch. *Cereal Chem.* 52:697.
32. HARTMAN, L. and ESTEVES, W. 1976. Determination of monoglycer: in crude oils and fats. *J. of Amer. Oil Chemists' Soc.* 53(9):58
33. HELLMAN, N.N., FAIRCHILD, B. and SENTI, F.R. 1954. The bread staling problem. Molecular organization of starch upon aging of concentrated starch gels at various moisture levels. *Ce: Chem.* 31:495.
34. HESTER, E.E., BRIANT, A.M. and PERSONIUS, C.J. 1956. The effect of sucrose on the properties of some starches and flours. *Ce Chem.* 33:91.
35. HODEGE, J.E. and HOFREITER, B.T. 1962. Determination of reduc: sugars and carbohydrates. In "Methods in Carbohydrate Chemis: vol. 1, p.388. Academic Press, N.Y.

36. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J. and GAUTNER, G.S. 1960. Der Mechanismus der Retrogradation von Amylose. Die Starke 12:106.
37. HOLLÓ, J. and SZEJTLI, J. 1968. The reaction of starch with iodine. In "Starch and its derivatives", p.203. Chapman and Hall Ltd., London.
38. HOSENEY, R.C., ATWELL, W.A. and LINEBACK, D.R. 1977. Scanning electron microscopy of starch isolated from baked products. Cereal Foods World 22(2):56.
39. KALB, A.J. and STERLING, C. 1961. Temperature and the retrogradation of starch. J. Food Sci. 26:587.
40. KALB, A.J. and STERLING, C. 1962. Role of hydrogen ion concentration in retrogradation of starch sols. Cited in Sterling, C. J. Textural qualities and molecular structure of starch products. Journal of Texture Studies 9:225.
41. KAY, M. and WILLMOFT, E.M.A. 1972. Bread staling. IV. Electrical properties of the crumb during staling. J. Sci. Food Agric. 23:321.
42. KIM, S.K., CIACCO, C.F. and D'APPOLONIA, B.L. 1976. Kinetic study of retrogradation of Cassava starch gels. Journal of Food Science 41:1249.
43. KIM, S.K. and D'APPOLONIA, B.L. 1976. Bread staling studies. Ph.D. thesis, North Dakota State University, Fargo, N.D.
44. KIM, S.K. and D'APPOLONIA, B.L. 1977. Effect of pentosans on retrogradation of wheat starch gels. Cereal Chem. 54(1):150

45. KIM, S.K. and D'APPOLONIA, B.L. 1977. Bread staling studies. I. Effect of protein content on staling rate and bread crumb pasting properties. *Cereal Chem.* 54(3):207.
46. KIM, S.K. and D'APPOLONIA, B.L. 1977. Bread staling studies. II. Effect of protein content and storage temperature on the role of starch. *Cereal Chem.* 54(2):216.
47. KIM, S.K. and D'APPOLONIA, B.L. 1977. Bread staling studies. III. Effect of pentosans on dough, bread, and bread staling rate. *Cereal Chem.* 54(2):225.
48. KNIGHTLY, W.H. 1977. The staling of bread. A review. *Bakers Digest* 51(5):52.
49. KROG, N. and JENSEN, B.N. 1970. Interaction of monoglycerides in different physical states with amylose and their anti-firming effects in bread. *J. Fd. Technol.* 5:77.
50. KROG, N. 1971. Amylose complexing effect of food grade emulsifiers. *Die Starke* 23(6):206.
51. KROG, N. 1973. Influence of food emulsifiers on pasting temperature and viscosity of various starches. *Die Starch* 25(1):22.
52. LAGENDIJK, J. and PENNING, H.J. 1970. Relation between complex formation of starch with monoglycerides and the firmness of bread. *Cereal Science Today* 15(10):354.
53. LEACH, H.W., McCOWEN, L.D. and SCHOCH, T.J. 1959. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. *Cereal Chem.* 36:534.

54. LEHRMAN, L. 1942. The nature of the fatty acids associated with starch. The adsorption of palmitic acid by potato and deffated corn and rice starches. J. Amer. Chem. Soc. 64:2144.
55. LONGLEY, R.W. and MILLER, B.S. 1971. Note on the relative effects of monoglycerides on the gelatinization of wheat starch. Cereal Chem. 48:81.
56. LONKHUYSEN, H.van. and BLANKESTIJN, J. 1974. Interation of monoglycerides with starches. Die Starke 26(10):337.
57. LONKHUYSEN, H.van. and BLANKESTIJN, J. 1976. Influence of monoglycerides on the gelatinization and enzymatic breakdown of wheat and cassava starch. Die Starke 28(7):227.
58. MALKKI, Y., PAAKKANEN, J. and EEROLA, K. 1978. Effect of freezing and monoglycerides on staling of bread. J. of Fd. Processing and Preservation 2:101.
59. MAXWELL, J.L. and ZOBEL, H.F. 1978. Model studies on cake staling Cereal Foods World 23(3):124.
60. McCREADY, R.M. and HASSID, W.Z. 1943. The separation and quantitative estimation of amylose and amylopectin in potato starch. J. Am. Chem. Soc. 65:1154.
61. McIVER, R.G., AXFORD, W.E., COLWELL, K.H. and ELTON, G.A. 1968. Kinetic study of starch retrogradation of gelatinized starch. J. Sci. Fd. Agric. 19:560.
62. MEDCALF, D.G. and GILLES, K.A. 1966. Effect of a lyotropic ion series on the pasting characteristics of wheat and corn starches: Die Starke 18(4):101.

63. MEDCALF, D.G., YOUNG, V.L. and GILLES, K.A. 1968. Wheat starches: III. Effect of polar and nonpolar lipid fractions on pasting characteristics. *Cereal Chem.* 45:88.
64. MELVIN, M.A. 1979. The effect of extratable lipid on the viscosity characteristics of corn and wheat starches. *J. Sci. Ed. Agric.* 30:731.
65. METCALF, L.D., SCHMITZ, A.A. and PELKA, J.R. 1966. Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis. *Anal. Chem.* 38(3):514.
66. MEYER, K.H., BERNFELD, P., BOISSONNAS, R.A., GÜRTLER, P. and NOELTING, G. 1949. Starch solutions and pastes and their molecular interpretation. *J. Phys. & Colloid Chem.* 53:319.
67. MIKUS, F.F., HIXON, R.M. and RUNDLE, R.E. 1946. The complex of fatty acids with amylose. *J. Am. Chem. Soc.* 48:1115.
68. MILLER, B.S., DERBY, R.I. and TRIMBO, H.B. 1973. A pictorial explanation for the increase in viscosity of a heated wheat starch-water suspension. *Cereal Chem.* 50:271.
69. MORSI, M.K.S. and STERLING, C. 1963. *J. Polymer Sci. Part A1*:354. Cited in Medcalf, D.G. and Gilles, K.A. 1966. Effect of a lyotropic ion series on the pasting characteristics of wheat and corn starches. *Die Starke* 18(4):101.
70. NICOLSON, P.C., YUEN, G.U. and ZÁSLOW, B. 1966. *Carbohydr. Res.* 3:168. Cited in Osman-Ismail, F. and Solms, J. 1972. Interaction of potato starch with different ligands. *Die Starke* 24(7):213.
71. NICOLSON, P.C., YUEN, G.U. and ZÁSLOW, B. 1966. *Biopolymers* 4:477

- Citado por Osman-Ismail, F. and Solms, J. 1972. Interaction of potato starch with different ligands. *Die Starke* 24(7):211.
72. NOZNICK, P.P., MERITT, P.P. and Geddes, W.F. 1946. Staling studies on bread containing waxy maize starch. *Cereal Chem.* 23:297.
73. OFELTA, C.W., MacMASTERS, M.M., LANCASTER, E.B. and SENTI, F.R. 1958. Effect on crumb firmness. I. Mono- and diglycerides. *Cereal Chem.* 35:137.
74. OFELT, C.W., MEHLTRETTER, C.L., MacMASTERS, M.M., OTEY, F.H. and SENTI, F.R. 1958. Effect on crumb firmness. II. Action of Additives in relation to their chemical structure. *Cereal Chem.* 35:142.
75. OSMAN, E.M. and DIX, M. 1960. Effects of fats and nonionic surface-active agents on starch pastes. *Cereal Chem.* 37:464.
76. OSMAN, E.M., LEITH, S.J. and FLES, M. 1961. Complex of amylose with surfactants. *Cereal Chem.* 38(5):449.
77. OSMAN-ISMAIL, F. and SOLMS, J. 1972. Interaction of potato starch with different ligands. *Die Starke* 24(7):213.
78. PEARSON, D. 1976. *The chemical Analysis of food*. 1st ed. Chemical Publishing Co., NY.
79. PONTE, J.G.Jr., DeSTEFANIS, V.A. and TITCOMB, S.T. 1969. Application of thin-layer chromatography to sugar analysis in cereal based products. (Abstr.). *Cereal Sci. Today* 14(3):n^o 100.
80. PRENTICE, N., CUENDET, L.S. and GEDDES, W.F. 1954. Studies on bread staling. V. Effect of flour fractions and various

- starches on the firming of bread crumb. *Cereal Chem.* 31:18
81. ROBERTSON, G.H. and EMAMI, S.H. 1974. Liquid-jet penetrometry for physical analysis: Application to bread aging. *J. of F Sci.* 39:1247.
 82. RUNDLE, R.E. and FRENCH, D. 1943. The configuration of starch starch-iodine complex. III. X-ray diffraction studies of the starch-iodine complex. *J. Am. Chem. Soc.* 65:1707.
 83. SAVAGE, H.L. and OSMAN, E.M. 1978. Effect of certain sugars and sugar alcohols on the swelling of corn starch granules. *Cereal Chem.* 55(4):447.
 84. SCHOCH, T.J. and WILLIAMS, C. 1944. Adsorption of fatty acid by the linear component of corn starch. *J. Amer. Chem. Soc.* 66:1232.
 85. SCHOCH, T.J. 1945. The fractionation of starch. In "Advances in Carbohydrate Chemistry", vol. 1, p.247. Academic Press, NY
 86. SCHOCH, T.J. and FRENCH, D. 1947. Studies on bread staling. I. The role of starch. *Cereal Chem.* 24:231.
 87. SCHOCH, T.J. and ELDER, A.L. 1955. Starches in the food industry. *Advances in Chemistry Series* 12:21.
 88. SCHOCH, T.J. 1964. Fatty substances in starch. In "Methods in Carbohydrate Chemistry". vol. 4, p.56. Academic Press, NY.
 89. SHARPLES, A. 1966. Introduction to polymer crystallization. p. Edward Arnold Ltd., London.
 90. SIMPSON, T.D. 1970. *Biopolymers* 9:1039. Cited in Osman-Ismail F. and Solms, J. 1972. Interaction of potato starch with

- different ligands. Die Starke 24(7):213.
91. SKORHOLT, O. and DOWDLE, R.L. 1950. Changes in the rate of firmness development in bread at different seasons and with the use of emulsifiers. Cereal Chem. 27:26.
 92. SMIRNOV, V.A. 1939. Trudy Voronezh. Khim. Technol. Inst. 3-4: 119: C.A., 35,8344. Citado em Collison, R. 1968. Starch retrogradation. In "Starch and its Derivatives", p.194. Chapman and Hall Ltd., London.
 93. STELLER, W.R. and BAILEY, C.H. 1938. The relation of flour strength, soy flour and temperature of storage to the staling of bread. Cereal Chem. 15:391.
 94. STERLING, C. 1957. Retrogradation in a starch Jelly Candy. Food Research 22:184.
 95. STERLING, C. 1968. The structure of the starch grain. In "Starch and its derivatives", p.139. Chapman and Hall Ltd., London.
 96. STERLING, C. 1978. Textural qualities and molecular structure of starch products. Journal of Texture Studies. 9:225.
 97. STRANDINE, E.J., CARLIN, G.T., WERNER, G.A. and HOPPER, R.P. 1951. Effect of monoglycerides on starch, flour, and bread: A microscopic and chemical study. Cereal Chem. 28:449.
 98. TAKEO, K., TOKUMURA, A. and KUGE, T. 1973. Complexes of starch and its related materials with organic compounds. Die Starke 25(11):357.
 99. VAN DE KAMER, J.H. and VAN GINKEL, J. 1952. Rapid determination of crude fiber in cereals. Cereal Chem. 29:239.

100. WALSH, D.E. 1971. Measuring spaghetti firmness. Cereal Sci. Today 16(7):202.
101. WATSON, J.A. 1964. Corn starch (isolation). In "Methods in carbohydrate Chemistry" vol. 4, p.3. Academic Press, NY.
102. WHISTLER, R.L. and JOHSON, C. 1948. Effect of acid hydrolysis on the retrogradation of amylose. Cereal Chem. 25:418.
103. WHITTENBERGER, R.T. and NUTTING, G.C. 1948. Potato starch gels. Ind. Eng. Chem. 40:1407.
104. WILLHOFT, E.M.A. 1971. Bread staling. I. Experimental study. J. Sci. Fd. Agric. 22:176.
105. WREN, J.J. 1968. Surface-active in foods. Monograph n^o 32, p.158 Society of Chemical Industry, London. Citado em Krog, N. and Jensen, B.N. 1970. Interation of monoglycerides in different physical states with amylose and their anti-firming effects in bread. J. Fd. Technol. 5:77.
106. YASUNAGA, T., BASHUK, W. and IRVINE, G.N. 1968. Gelatinization of starch during bread-baking. Cereal Chem. 45:269.
107. ZAKIUDDIN, S. and BHATTACHARYA, K.R. 1976. Starch retrogradation and starch damage in parboiled rice and flaked rice. Die Starke 28(7):233.
108. ZOBEL, H.F. and SENTI, F.R. 1959. The bread staling problem. X-ray diffraction studies on bread containing a cross-linked starch and a wheat-stable amylase. Cereal Chem. 36:441.