

CINÉTICA DE GELATINIZAÇÃO DO AMIDO DE TRIGO

29/91

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

CINÉTICA DE GELATINIZAÇÃO DO AMIDO DE TRIGO

Parecer

*Este exemplar corresponde
a redação final da tese
defendida por Claudio Ernani Mendes da Silva
Eng^o Químico
Silva e aprovada Prof. Dr. César Francisco Ciacco
pela Comissão Julga-Orientador
data em 08.11.91*

César Francisco Ciacco

Tese apresentada para a obtenção do título de
Doutor em Tecnologia de Alimentos

Campinas, Novembro de 1991

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. César Francisco Clacco
(orientador)



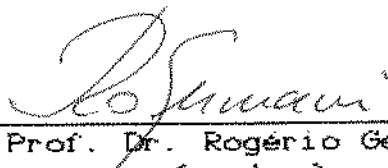
Prof. Dr. Gaston Eduardo Barberis
(membro)



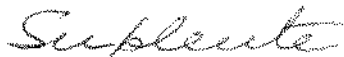
Prof. Dr. Renato Cruz
(membro)



Profa. Dra. Maria Victoria Eiras Grossman
(membro)



Prof. Dr. Rogério Germani
(membro)



Profa. Dra. Celina Raquel de Oliveira Camargo
(membro)



Prof. Dr. José Luiz Agapito Fernandes
(membro)

Campinas, 08 de novembro de 1991.

A Silvana e o Davi
dedico.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. César Francisco Ciacco pela amizade, incentivo, dedicação e orientação segura.

Aos Profs. Drs. Carlos Rettori e Gastón Eduardo Barbéris do Laboratório de Propriedades Magnéticas do Instituto de Física Gleb Wataghin pela amizade colaboração e valiosas sugestões sem as quais não teria sido possível a realização deste trabalho.

Ao Walter Mario Solano Reynoso, pela amizade, sugestões e incansável colaboração nas medidas em RMN pulsada sem as quais este trabalho não teria sido concluído.

A Profa. Dra. Norma Angélica Mancilla Diaz (in memoriam) pela amizade e pela orientação no início deste trabalho.

A Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas e ao Departamento de Tecnologia Química e Alimentos(DTQA) da Universidade Federal da Paraíba por terem possibilitado a realização do nosso curso de Doutorado.

A Profa. Dra. Maria Amélia Chaib Moraes pela solidariedade, amizade e apoio logístico.

Ao Franz Salces Ruiz pela amizade e solidariedade nas horas difíceis.

Aos colegas e técnicos do Laboratório de Cereais pela agradável convivência, especialmente as técnicas Cristina Ferrari e Elizete Aredes pelo auxílio na preparação das amostras.

A amiga Roseli Ferrari pela inestimável ajuda como procuradora dos nossos interesses.

Ao PICD - CAPES, pela concessão de bolsa de estudos.

A ABIA, pelo auxílio concedido na impressão desta tese.

INDICE GERAL

INDICE DE FIGURAS	iv
INDICE DE QUADROS	viii
INDICE DE TABELAS	ix
RESUMO	xii
SUMMARY	xiv
I. INTRODUÇÃO	1
II. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	3
A. O grânulo do amido	3
1. Amilose	4
2. Amilopectina	5
3. Estrutura do grânulo	8
B. Gelatinização do amido	10
1. Descrição do fenômeno	10
2. Métodos para acompanhar a gelatinização	12
2.1. Método da perda da birrefringência	12
2.2. Método da variação da viscosidade	13
2.3. Métodos da susceptibilidade enzimática	14
2.4. Método iodométrico	15
2.5. Método calorimétrico	15
2.6. Outros métodos	16
C. Fatores que afetam a gelatinização	18
1. Proporção amido/água	19
2. Sais	20
3. Açúcares	22

4. Proteínas	23
5. Lipídios	24
D. Cinética de gelatinização do amido	26
III. MATERIAL E MÉTODOS	30
A. Material	30
1. Matéria-prima	30
1.1. Amido	30
1.2. Glúten	31
2. Reagentes usados	31
3. Aparelhos e equipamentos	32
B. Métodos	32
1. Determinação da composição centesimal do amido e do glúten	32
1.1. Umidade	32
1.2. Fração Protéica	33
1.3. Fração Mineral	33
1.4. Fração Lipídica	33
2. Preparação dos sistemas para a gelatinização	33
2.1. Sistema amido-água	34
2.2. Sistema amido-glúten-água	34
2.3. Sistema amido-sacarose-água	34
2.4. Sistema amido-ácido esteárico-água	35
2.5. Sistema amido-sais-água	35
3. Descrição dos ensaios de gelatinização	34
4. Método de WADDINGTON	36
4.1. Definição do Índice de Liquefação Relativo (ILR)	39

4.2. Condições experimentais	40
5. Determinação do grau de gelatinização	40
6. Determinação das constantes de velocidade	41
7. Determinação da energia de ativação	42
8. Tratamento estatístico dos resultados	42
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
1. Caracterização do amido e do glúten	43
2. Efeito da gelatinização do amido na medida da re- lação líquido/sólido na presença de outras subs- tâncias	43
3. Variação do fator F_s com a composição dos siste- mas	54
4. Efeito do tempo de leitura na relação líquido/só- lido após a gelatinização	54
5. Comparação entre o índice de liquifação relativo (ILR) com o grau de gelatinização	61
6. Cinética de gelatinização do amido	65
6.1. Sistema amido-água	65
6.2. Sistema amido-glúten-água	75
6.3. Sistema amido-sacarose-água	86
6.4. Sistema amido-ácido esteárico-água	95
6.5. Sistema amido-sais-água	106
V. CONCLUSÕES	118
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Fração linear da amilose	4
Figura 2 - Modelo proposto para a amilopectina, segundo ROBIN et alii (1974)	7
Figura 3 - Representação esquemática do FID devido as fa- ses líquida e sólida de uma amostra hipotética ...	37
Figura 4 - Efeito do tempo de leitura na relação líquido/ sólido nas amostras do sistema amido+água após a gelatinização em quatro níveis de umidade, tratados à 130,0°C, durante 240,0 segundos	56
Figura 5 - Efeito do tempo de leitura na relação líquido/ sólido nas amostras do sistema amido + glúten + água após gelatinização em quatro níveis de umi- dade, tratados à 130°C durante 240,0 segundos	57
Figura 6 - Efeito do tempo de leitura na relação líquido/ sólido nas amostras do sistema amido + sacaro- se + água após a gelatinização em quatro níveis de umidade, tratados à 130,0°C durante 240,0 se- gundos	58
Figura 7 - Efeito do tempo de leitura na relação líquido/ sólido nas amostras do sistema amido + ácido es- teárico + água após a gelatinização em quatro níveis de umidade, tratados à 130°C durante 240,0 segundos	59
Figura 8 - Efeito do tempo de leitura na relação líquido/ sólido nas amostras do sistema amido + sais (0,43 N) + água (55,0%) após a gelatinização com NaF, NaCl, NaSCN e Na ₂ SO ₄ , tratados à 130,0°C durante 240,0 segundos	60

Figura 9 - Cinética de gelatinização do sistema amido + água (35,0%), tratados a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	66
Figura 10 - Cinética de gelatinização do sistema amido + água (45,0%), tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	67
Figura 11 - Cinética de gelatinização do sistema amido + água (55,0%), tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	68
Figura 12 - Cinética de gelatinização do sistema amido + água (65,0%), tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	69
Figura 13 - Variação da energia de ativação do sistema amido + água com o teor de umidade	74
Figura 14 - Modelo proposto para explicar a variação da energia de ativação com o teor de umidade do sistema	77
Figura 15 - Cinética de gelatinização do sistema amido + glúten (7,0%) + água (45,0%), tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	78
Figura 16 - Cinética de gelatinização do sistema amido + glúten (14,0%) + água (45,0%), tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	79
Figura 17 - Cinética de gelatinização do sistema amido + glúten (21,0%) + água (45,0%), tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	80
Figura 18 - Cinética de gelatinização do sistema amido + glúten (28,0%) + água (45,0%), tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	81

Figura 19 - Variação da energia de ativação do sistema amido/glúten/água com quatro teores de glúten a 45,0% de umidade	88
Figura 20 - Cinética de gelatinização do sistema amido + sacarose (10,0%) + água (55,0%), tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	89
Figura 21 - Cinética de gelatinização do sistema amido + sacarose (20,0%) + água (55,0%), tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	90
Figura 22 - Cinética de gelatinização do sistema amido + sacarose (30,0%) + água (55,0%), tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	91
Figura 23 - Cinética de gelatinização do sistema amido + sacarose (40,0%) + água (55,0%), tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	92
Figura 24 - Variação da energia de ativação do sistema amido/sacarose com quatro teores de sacarose a 55,0% de umidade	97
Figura 25 - Cinética de gelatinização do sistema amido + ácido esteárico (5,0%), na proporção amido/água (45:55), tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	98
Figura 26 - Cinética de gelatinização do sistema amido + ácido esteárico (10,0%), na proporção amido/água (45:55), tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	99
Figura 27 - Cinética de gelatinização do sistema amido + ácido esteárico (15,0%), na proporção amido/água (45:55), tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	100
Figura 28 - Cinética de gelatinização do sistema amido + ácido esteárico (20,0%), na proporção amido/água (45:55), tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	101

Figura 29 - Variação da energia de ativação do sistema amido/ácido esteárico com quatro teores de sacarose a 55,0% de umidade	105
Figura 30 - Variação da energia de ativação do sistema amido/sais/água (55,0%) com o tipo de ânion do sal de sódio a 0,43 N, tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	109
Figura 31 - Cinética de gelatinização do sistema amido + tiocianato de sódio (0,43 N) + água (55,0%), tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	111
Figura 32 - Cinética de gelatinização do sistema amido + cloreto de sódio (0,43 N) + água (55,0%), tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	112
Figura 33 - Cinética de gelatinização do sistema amido + fluoreto de sódio (0,43 N) + água (55,0%), tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	113
Figura 34 - Cinética de gelatinização do sistema amido + sulfato de sódio (0,43 N) + água (55,0%), tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	114
Figura 35 - Cinética de gelatinização do sistema amido + sulfato de sódio (0,84 N) + água (55,0%), tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C	115

INDICE DE QUADROS

Quadro 1 - Constantes de velocidade e as energias de ativação do sistema amido/água com quatro níveis de umidade	73
Quadro 2 - Constantes de velocidade e as energias de ativação do sistema amido/glúten (45,0% de umidade) com quatro teores de glúten	87
Quadro 3 - Constantes de velocidade e as energias de ativação do sistema amido/sacarose (55,0% de umidade) com quatro teores de sacarose	96
Quadro 4 - Constantes de velocidade e as energias de ativação do sistema amido/ácido esteárico (55,0% de umidade) com quatro teores de ácido esteárico	104
Quadro 5 - Constantes de velocidade e as energias de ativação do sistema amido/sais (55,0% de umidade)	107

INDICE DAS TABELAS

Tabela 1 - Composição centesimal do amido e do glúten extraídos da farinha de trigo de trabalho	44
Tabela 2 - Variação da relação líquido/sólido de um sistema contendo amido + água (65,0%) com vários tempos de tratamento térmico à temperatura de 80,0°C. Teor de umidade: 65,0%	45
Tabela 3 - Variação da relação líquido/sólido de um sistema contendo amido + glúten (28,0%) com vários tempos de tratamento térmico à temperatura de 130,0°C. Teor de umidade: 45,0%	46
Tabela 4 - Variação da relação líquido/sólido de um sistema contendo amido + sacarose (28,0%) com vários tempos de tratamento térmico à temperatura de 110,0°C. Teor de umidade: 55,0%	47
Tabela 5 - Variação da relação líquido/sólido de um sistema contendo amido + ácido esteárico (20,0%) com vários tempos de tratamento térmico à temperatura de 130,0°C. Teor de umidade: 55,0%	48
Tabela 6 - Variação da relação líquido/sólido de um sistema contendo amido + NaF (0,43 N) com vários tempos de tratamento térmico à temperatura de 120,0°C. Teor de umidade: 55,0%	49
Tabela 7 - Variação da relação líquido/sólido de um sistema contendo amido + NaCl (0,43 N) com vários tempos de tratamento térmico à temperatura de 90,0°C. Teor de umidade: 55,0%	50

Tabela 8 - Variação da relação líquido/sólido de um sistema contendo amido + NaSCN (0,43N) com vários tempos de tratamento térmico à temperatura de 80,0°C. Teor de umidade: 55,0%	51
Tabela 9 - Variação da relação líquido/sólido de um sistema contendo amido + Na ₂ SO ₄ (0,43 N) com vários tempos de tratamento térmico à temperatura à 90,0°C. Teor de umidade: 55,0%	52
Tabela 10 - Variação do fator Fs com a composição dos sistemas contendo amido e outros componentes	55
Tabela 11 - Interação entre as médias das medidas de relação líquido/sólido de sistemas contendo amido+ sais+água tomadas à 4,0; 9,0; 24,0 e 51,0 horas após 240 segundos de tratamento térmico à 130,0°C	62
Tabela 12 - Correlação entre o índice de Liquefação Relativo e o grau de gelatinização de amostras contendo amido + água + outros componentes	63
Tabela 13 - Variação dos patamares de gelatinização para os sistemas amido-glúten-água, com o teor de glúten e com a temperatura de tratamento térmico	83
Tabela 14 - Variação dos tempos do início da gelatinização dos sistemas amido-glúten-água, com o teor de glúten e com a temperatura de tratamento térmico	85
Tabela 15 - Variação dos patamares de gelatinização para os sistemas amido-sacarose-água, com o teor de sacarose e com a temperatura de tratamento térmico	93

RESUMO

No presente trabalho foi investigada a cinética de gelatinização do amido de trigo em sistemas modelo contendo amido e água (em quatro níveis de umidade); amido e glúten; amido e sacarose; amido e ácido esteárico; e amido e sais em quatro níveis de adição desses componentes num nível fixo de umidade. As temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos desses sistemas foram: 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C.

Paralelamente, foi desenvolvido um método para quantificar a extensão da gelatinização, baseado na ressonância magnética pulsada de prótons de hidrogênio. Para a utilização desse método, foi definido um índice (Índice de Liquefação Relativo) cuja correlação com o grau de gelatinização foi superior a 90,0%.

Nos sistemas ensaiados, a cinética de gelatinização obedeceu um modelo de primeira ordem até a formação de um patamar de gelatinização, cujo valor dependeu da temperatura de tratamento térmico, do tempo de gelatinização, do teor de umidade e do nível de adição dos componentes, ao amido, no sistema.

Em termos de energia de ativação, o sistema amido/água não apresentou um comportamento linear em função do teor de umidade. Para os outros sistemas, níveis crescentes dos outros componentes adicionados ao amido aumentaram a energia de ativação. O amido na

presença de uma série liotrópica de íons (SCN^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-}) teve sua energia de ativação diminuída em função da assimetria de carga dos íons.

SUMMARY

In this work, it was investigated the kinetics of wheat starch gelatinization in function of water, gluten, sucrose, stearic acid and salts at four different levels of addition of each component, at a constant moisture level, and gelatinization temperatures of 80.0; 90.0; 110.0; 120.0 and 130.0°C.

A method to quantify the extent of gelatinization was developed. It is based on the pulsed nuclear magnetic resonance of hydrogen protons. For the utilization of this method, it was defined an index (Relative Liquefying Index), whose coefficient of correlation with the degree of gelatinization was superior to 90.0%.

In all the systems, the kinetics of gelatinization of wheat starch followed a first-order reaction until the degree of gelatinization reached a fixed and constant value. This value was dependent on the temperature of heat treatment, on the amount of water in the system, on the gelatinization time and on the level of addition of the component into the system.

The activation energy of the water/starch system did not have a linear behavior when the water concentration of the system was increased. In the other systems, increasing levels of the components added to the starch increased the activation energy. A liotropic

anion serie (SCN^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-}) decreased the activation energy as increased the ion charge assimetry.

I. INTRODUÇÃO

Tradicionalmente, nos sistemas biológicos, a cinética química tem sido aplicada em estudos sobre a destruição térmica dos microrganismos e reações enzimáticas. São poucos os estudos sobre a cinética de gelatinização do amido, embora essa transformação determine as características de textura da maioria dos alimentos e as condições de operação das indústrias que trabalham com amido.

A gelatinização é um fenômeno dinâmico que acontece em várias etapas e tem importância na indústria de alimentos porque a textura e a digestibilidade de alimentos amiláceos, estão estreitamente relacionados ao grau ou extensão de gelatinização. Na indústria de amidos modificados, a obtenção de alguns derivados depende fundamentalmente da reação de substâncias com o amido gelatinizado em vários níveis. Por outro lado, a extensão da gelatinização depende do tempo para serem obtidos os produtos com as características funcionais desejadas, e conseqüentemente da cinética dessa transformação. Ainda através do estudo da cinética de gelatinização, pode-se melhor entender a seqüência do fenômeno, dimensionar mais adequadamente os equipamentos, programar etapas e associar todos esses fatores para otimizar a economia do processo.

Embora importante, pouco se conhece a respeito da cinética de gelatinização dos amidos. Estudos esparsos, com o amido *in situ* nas

matérias-primas de origem e isolados, foram desenvolvidos, investigando-se apenas a função da água e da temperatura no sistema.

É possível que o pequeno número de estudos sobre a cinética de gelatinização seja devido à dificuldade de se encontrar um método rápido e confiável para acompanhar e quantificar a gelatinização, pois uma investigação dessa natureza requer a análise de uma quantidade muito grande de amostras, tornando inviável a utilização dos métodos químicos tradicionais, normalmente muito demorados.

O desenvolvimento de métodos físicos rápidos e precisos deve, assim, ser encorajado.

O presente trabalho teve como objetivo estudar o efeito de determinados componentes (glúten, sacarose, ácido esteárico e sais) na cinética de gelatinização do amido de trigo em diferentes temperaturas e umidades. Paralelamente, foi investigada a possibilidade de se usar um método físico baseado na ressonância magnética nuclear para avaliar a extensão da gelatinização.

II. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

A. O grânulo do amido

O amido é a principal fonte de carboidratos na dieta humana. Entre as várias fontes de amido, o trigo destaca-se como a mais consumida no mundo, com uma produção mundial da ordem de 458 milhões de toneladas (BELITZ & GROSCH, 1987). Em geral, os produtos alimentícios originários do trigo são consumidos após tratamento térmico e, conseqüentemente, com variados graus de gelatinização.

O amido é uma mistura de glucanas composta de dois componentes distintos: amilose e amilopectina. Um terceiro componente, denominado de material intermediário, também foi identificado em vários amidos (BANKS & GREENWOOD, 1975), inclusive no amido de trigo. O tipo e a quantidade de material intermediário variam consideravelmente; mas no amido totalmente formado (maduro) ele parece estar diretamente relacionado com o teor de amilose. A estrutura desse material ainda não foi determinada e acredita-se que seu estudo possa fornecer a resposta para o entendimento da síntese dos componentes do amido.

A fim de melhor entender o fenômeno da gelatinização é necessário descrever os principais componentes do amido e sua estrutura granular.

1. Amilose

Antes de 1960, a amilose era descrita como um polímero linear da D-glicose com ligações alfa:(1 → 4) com peso molecular de 200 000 a 340 000 daltons, dependendo da sua origem. (Figura 1).

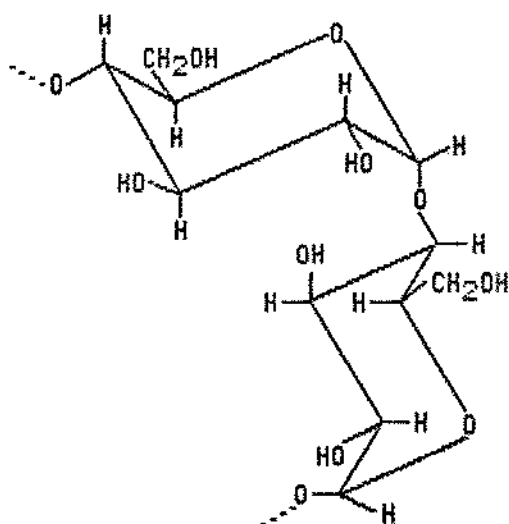


Figura 1 - Fração linear da amilose

Entretanto, esse conceito mudou na década de sessenta, quando foram descobertas evidências de pequenas quantidades de ramificação, através de ligações alfa:(1 → 6), na amilose. Para cada ponto destas ramificações existe vários milhares de unidade de glucose (GREENWOOD, 1979; apud WIRAKARTAKUSUMAH, 1981).

Uma das mais importantes características da amilose nos alimentos é sua habilidade de formar complexos de inclusão com lipídios, iodo e álcoois alifáticos primários. Com esses agentes complexantes, a amilose possui uma estrutura helicoidal de 6 ou 7 resíduos de glicose por volta, com as moléculas desses agentes ocupando o interior do hélice (HANES, 1937; SANDSTEDT, 1965; BANKS et alii, 1973). A propriedade da amilose de interagir com o iodo formando um complexo de cor azul intensa tem sido extensivamente usada na caracterização do amido (BANKS et alii, 1973; BANKS e GREENWOOD, 1975). Na ausência de agentes complexantes, em solução diluída ou na forma de gel, a amilose adota uma estrutura enrolada ao acaso. (BANKS et alii, 1973).

2. Amilopectina

A amilopectina é a fração altamente ramificada do amido, contendo de 94 a 96% de ligações alfa:(1 → 4) e de 4 a 6% de ligações alfa:(1→6), com um peso molecular médio de 400 000 000 daltons. O comprimento médio da cadeia entre os pontos de ramificação é de 20 a 25 unidades de glicose (GREENWOOD, 1979; HOOD, 1981), com as cadeias externas da maioria das amilopectinas apresentando uma média de 12 unidades.

Atualmente, o modelo mais aceito para a amilopectina é o proposto por ROBIN et alii (1974, 1975) e foi concebido a partir da amilopectina da batata. Nesse modelo (Figura 2) as cadeias lineares estão divididas em dois graus de polimerização ($\overline{GP}$) de 15 e 45, respectivamente, e formam o "esqueleto" da molécula amilopectina, contendo dois ou mais "cachos", enquanto que cada "cachos" contém de 2 a 4 cadeias A. As cadeias A estão intimamente empacotadas no "cachos" e são responsáveis pelas regiões intercristalinas (zonas amorfas) que ocorrem nesse modelo, em intervalos de 60-70Å, contendo em sua maioria ligações alfa:(1 → 6).

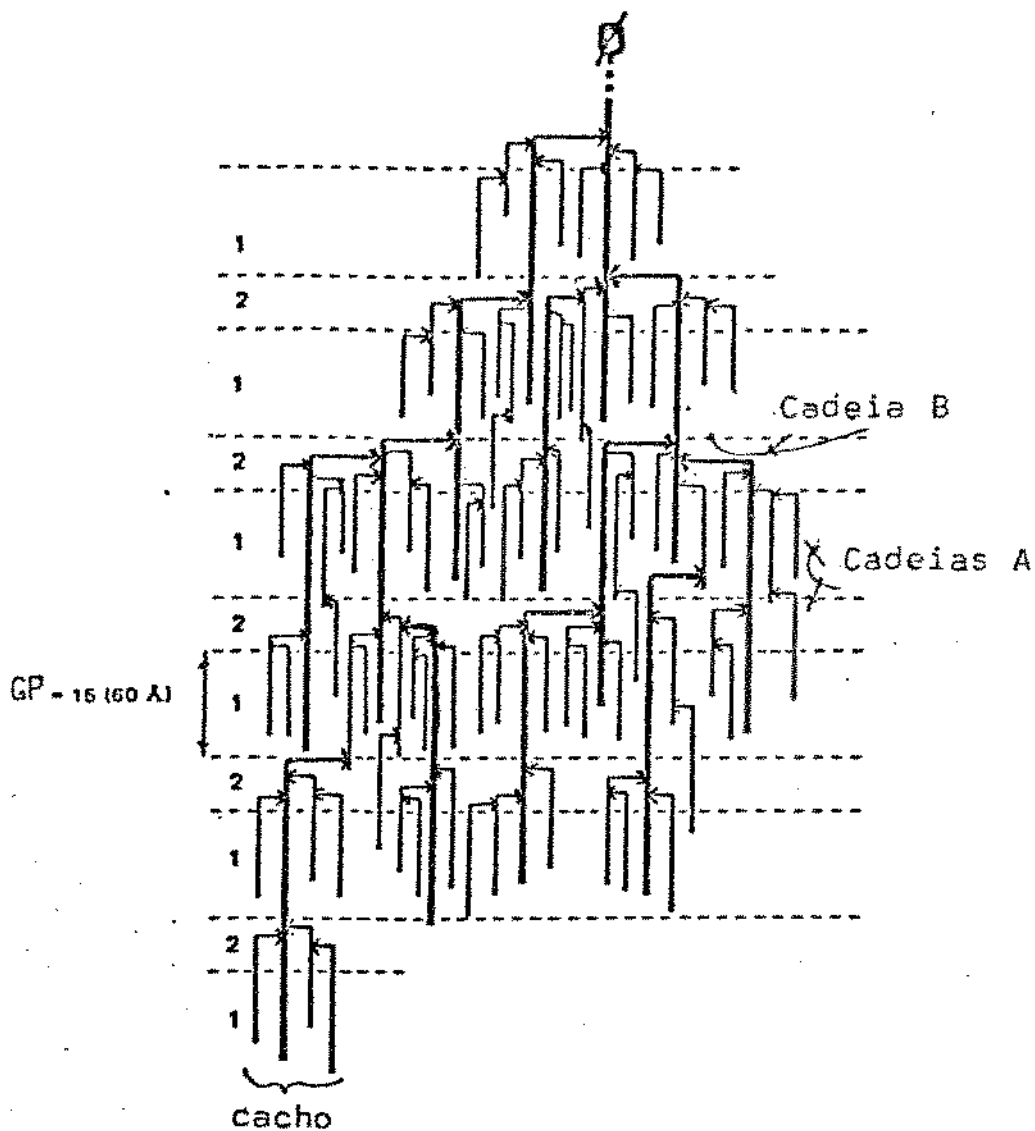


Figura 2 - Modelo proposto para a amilopectina, segundo ROBIN et alli, 1974.

1 = Área cristalina

2 = Área amorfa

ϕ = extremidade redutora

A = $\overline{GP}$ 15

B = $\overline{GP}$ 45

+ = pontos de ramificação alfa:(1 $\rightarrow$ 6)

- = ligações alfa:(1 $\rightarrow$ 4)

3. Estrutura do grânulo

Embora já se tenha atingido um grau de conhecimento bastante razoável sobre a estrutura molecular do amido, são escassas as informações sobre o arranjo dos componentes no interior do grânulo. Os grânulos podem ter forma oval, arredondada ou irregular; e seu tamanho varia de 2 μm , no amido do pólen de milho rico em amilose a 175 μm , no amido das canáceas (BANKS e GREENWOOD, 1975). O amido de trigo exhibe forma redonda e elíptica e seu tamanho varia de 2 a 35 μm .

Os grânulos de amido são formados por unidades semi-cristalinas compostas de regiões amorfas e cristalinas (BANKS e GREENWOOD, 1975), mantidas por pontes de hidrogênio, possuindo uma simetria radial e apresentando, muitas vezes, uma estrutura lamelar ou de anéis bem definidos, observada em grânulos tratados com amilases (EVERS e MCDERMOTT, 1970). Trabalhos baseados na degradação ácida e/ou enzimática, ou na técnica de fraturamento do grânulo por congelamento, reforçam a hipótese de que as moléculas do amido estão radialmente orientadas dentro do grânulo (MUSSULMAN e WAGONER, 1978; CHABOT et alii, 1978). Nos amidos cuja estrutura interna é composta de anéis, estes representam as regiões cristalinas, que são mais resistentes ao ataque ácido ou enzimático que as zonas amorfas (HOOD, 1981).

De acordo com KAINUMA e FRENCH (1972) as cadeias externas da amilopectina com GP = 15 podem formar duplas hélices, contribuindo, assim, para as propriedades cristalinas do grânulo.

Quando grânulos de amido intactos, sem tratamento prévio, são examinados sob luz polarizada, eles exibem birrefringência, ou seja, uma dupla refração, caracterizada pelo aparecimento da "cruz de malta" quando observados no microscópio ótico. Isso implica num alto grau de orientação molecular dentro do grânulo (GREENWOOD, 1979). A intensidade de birrefringência varia consideravelmente entre cultivares, mas em geral, os amidos cerosos apresentam birrefringência mais intensa que os amidos com alto teor de amilose (BANKS e GREENWOOD, 1975).

Acredita-se que a amilopectina seja o componente da estrutura do amido responsável pela cristalinidade e pela birrefringência do grânulo. O papel da amilose na estrutura do grânulo é ainda de alguma forma obscuro, mas acredita-se que esteja localizada entre as moléculas da amilopectina contribuindo para o alto grau de ordenamento das regiões cristalinas do grânulo (HOOD, 1981). A interação entre os componentes do grânulo do amido, formando estruturas semi-cristalinas, além de manter a estrutura granular, torna o amido insolúvel em água fria.

B. GELATINIZAÇÃO DO AMIDO

1. Descrição do fenômeno

Gelatinização é, em geral, o termo aplicado à sequência de transformações que ocorrem quando uma dispersão de amido é aquecida.

Os grânulos de amido são insolúveis em água fria, mas incham quando aquecidos em meio aquoso. No início do processo, o inchamento é reversível e as propriedades óticas como a birrefringência dos grânulos, permanecem inalteradas. Quando atinge-se determinada temperatura, o inchamento torna-se irreversível, a estrutura do grânulo começa a se alterar significativamente (LEACH, 1965; COLLISON, 1968); inicia-se a perda da sua birrefringência e a difusão do material para a água que o circunda (GREENWOOD, 1979). Esse processo, denominado "gelatinização", ocorre numa faixa de temperatura variável de 5 a 10°C. No amido de trigo, essa faixa situa-se entre 62,0 e 75,0°C (POMERANZ, 1985).

Durante o processo de gelatinização ocorre uma ruptura das ligações de hidrogênio, responsáveis pela manutenção da integridade do grânulo. Como consequência do intenso grau de ruptura das pontes de hidrogênio, o grânulo fica completamente hidratado, a rede micelar separa-se, e os componentes de baixo peso molecular, principalmente amilose, difundem-se para o meio aquoso (MILLER, et alii,

1973). Após a ruptura do grânulo há uma diminuição na viscosidade da pasta formada.

As variações da viscosidade durante a gelatinização podem ser acompanhadas pelo viscoamilógrafo BRABENDER. De acordo com HOOD (1981) o aumento da viscosidade nos estágios iniciais da gelatinização deve-se ao material liberado para fora do grânulo. Aumentos posteriores de viscosidade são causados por esse material lixiviado e, predominantemente, pelo inchamento dos grânulos.

Considerando a gelatinização (no seu sentido mais amplo) um fenômeno composto principalmente, da perda de cristalinidade e do inchamento das zonas amorfas do grânulo de amido, MARCHANT & BLANSHARD (1978) postularam a existência de três processos durante a gelatinização: (a) difusão da água para o grânulo no seu estado natural, (b) desaparecimento da birrefringência com o aquecimento (que pode ser convenientemente visto como um processo de hidratação - fusão dos grânulos), (c) inchamento dos grânulos de amido (em menor grau antes da perda de birrefringência; em alguma extensão durante, e predominantemente, após a perda de birrefringência).

BLANSHARD (1979) usando um método de espalhamento de luz (small angle light scattering) para estudar a fusão e o inchamento dos grânulos durante a gelatinização, mostrou que cada grânulo tem seu próprio grau de cristalinidade, com suas características

energéticas próprias. Aumentos de temperatura de 2,0°C causaram a gelatinização total de determinados grânulos, enquanto que em outros, foi apenas atingido o início da gelatinização.

OLKKU e RHA (1978), observando as transformações de uma dispersão de amido no viscoamilógrafo BRABENDER, resumiram a gelatinização na seguinte sequência:

- a) hidratação e inchamento dos grânulos em várias vezes seu tamanho original;
- b) perda da birrefringência dos grânulos;
- c) aumento da claridade da pasta;
- d) rápido aumento de consistência da pasta até atingir um máximo;
- e) dissolução e difusão das moléculas lineares provenientes dos grânulos partidos;
- f) formação de gel após o resfriamento.

2. Métodos para acompanhar a gelatinização

O acompanhamento da gelatinização pode ser feito através de métodos químicos e físicos, baseados nas alterações que podem ser observadas com a ocorrência do fenômeno, tais como: perda de birrefringência, variação da viscosidade, alteração na susceptibilidade enzimática, formação de complexo da amilose solúvel com o iodo, etc.

A seguir descreveremos os principais métodos utilizados no acom-

panhamento da gelatinização e seus respectivos fundamentos.

2.1. Métodos da perda da birrefringência

Segundo WATSON (1964) a perda de birrefringência ocorre com a gelatinização do amido e pode ser utilizado para avaliar a extensão da gelatinização.

A perda da birrefringência pode ser determinada no microscópio de estágio aquecido de KOEFLER, onde se coloca uma suspensão de concentração conhecida de amido em água. Essa suspensão é aquecida a uma taxa constante de aumento de temperatura, previamente ajustada no aparelho. Observa-se, através do microscópio, a perda da birrefringência (desaparecimento da "cruz de malta") dos grânulos ao longo do tempo de aquecimento. Determina-se, assim, a faixa de temperatura que marca o início e o término do desaparecimento da birrefringência (WATSON, 1964).

2.2. Métodos da variação da viscosidade

Esse método baseia-se na variação da viscosidade durante a gelatinização é provavelmente o de maior utilização industrial.

O viscoamilógrafo (ou amilógrafo), um dos equipamentos mais utilizados para tal, registra continuamente a força de cisalhamento induzida sobre um fuso fixo na forma de garfo, em função do tempo e da temperatura, quando uma suspensão de amido é

girada em torno desse fuso. Dessa forma os grânulos ao inchar intensificam o contato mútuo, provocando um aumento da viscosidade da pasta.

Quando os grânulos são rompidos ocorre uma diminuição na viscosidade. Além da medida da faixa de temperatura de pasta, o instrumento também fornece informações sobre as temperaturas, do início da elevação de viscosidade e da viscosidade máxima, tempo de cocção e a variação de viscosidade durante o resfriamento.

Informações mais detalhadas sobre a teoria de funcionamento, aplicações e fontes de erro do viscoamilógrafo, podem ser encontradas no Amylograph Handbook (SHUEY & TIPPLES, 1980).

2.3. Métodos da susceptibilidade enzimática

A susceptibilidade do grânulo à ação enzimática é consideravelmente aumentada quando o grânulo está na forma gelatinizada. Esse princípio é, assim, utilizado para quantificar a extensão de gelatinização.

Nesses métodos, a susceptibilidade enzimática é avaliada pelo aumento do poder redutor dos carboidratos liberados pela ação de amilase no amido gelatinizado. Dentre os métodos disponíveis, apenas os de CHIANG & JOHNSON (1977) e SHETTY & LINDBACK (1974) são rotineiramente empregados e utilizam, para a hidrólise do amido, a

enzima amiloglucosidase. Essa enzima, tem duas vantagens sobre as demais hidrolases: 1) converte o amido gelatinizado em mais moléculas de D-glucose do que a alfa ou a beta-amilase. 2) os oligosacarídeos redutores liberados por alfa ou beta-amilase dependem da estrutura e do peso molecular das frações de amilopectina e amilose ramificada do amido gelatinizado, enquanto que a D-glucose liberada pela amiloglucosidade independe dessas frações (SHETTY & LINEBACK, 1974).

2.4. Método iodométrico

O método iodométrico baseia-se na medida da intensidade da coloração azulada resultante do complexo formado entre a amilose lixiviada para a solução durante a gelatinização e o iodo. Vários métodos baseados nessa propriedade são descritos na literatura: MCCREADY & HASSID (1943), GILBERT & SPRAGG (1964), WOOTTON et alii (1971) e BIRCH & PRIESTLEY (1973) e têm sido utilizados na avaliação da gelatinização em grande parte dos processos industriais.

2.5. Método calorimétrico

Durante a gelatinização, o grânulo de amido se funde com o aquecimento modificando sua estrutura. Paralelamente ocorre uma variação na entalpia do sistema onde ele se encontra presente. O método calorimétrico fundamenta-se na medida dessa propriedade. O calorímetro diferencial de varredura, usado para acompanhar a

gelatinização, registra continuamente, durante o aquecimento na faixa de temperatura programada, a uma velocidade pré-estabelecida, a variação de entalpia de uma amostra contendo amido, colocada no forno do aparelho. A extensão de gelatinização é proporcional à área sob o pico da endotérmica registrada. Vários autores como STEVANS & ELTON (1971); WOOTTON & BAMUNUARACHCHI (1979); DONOVAN (1979); DONOVAN & MAPES (1980); ELIASSON (1980); BILIADERIS et alii (1980) têm feito uso desse método nos seus trabalhos de pesquisa que envolvem estudos sobre a gelatinização.

2.6. Outros métodos

A gelatinização pode ser acompanhada por outros métodos que poderíamos denominar de não-convencionais, como os métodos baseados no inchamento dos grânulos (LEACH et alii, 1959; HELLMAN et alii, 1952) na transmissão de luz (MORGAN, 1940; BECKFORD & SANDSTEDT, 1947; LONGLEY & MILLER, 1971) ou que utilizam técnicas sofisticadas como a difração dos raios-X pelo grânulo (LUGAY & JULIANO, 1965; VARRIANO-MARSTON et alii, 1980; TAKEDA & HIZUKURI, 1987); e a ressonância magnética nuclear de prótons de hidrogênio (JASKA, 1971; LELIEVRE & MICHELL, 1975).

Todos os métodos, até aqui citados, são úteis para acompanhar o curso da gelatinização, entretanto, apenas dois são utilizados para quantificar a extensão de gelatinização: os métodos baseados na

susceptibilidade enzimática e o método calorimétrico.

Os métodos enzimáticos são de execução bastante lenta e de difícil controle operacional (rígido controle de tempo de atuação da enzima) . O método calorimétrico, não apresenta boa reprodutibilidade, exige a pesagem de pequenas quantidades de amostra (cerca de 1,0 a 3,0 mg) e tem limitações na faixa de temperatura de aquecimento.

As dificuldades apresentadas por esses dois métodos tornam difícil sua utilização em estudos que envolvem a análise de um grande número de amostras. Para esse tipo de estudo é necessário um método prático, rápido e de boa reprodutibilidade.

Através do método da RMN pulsada de prótons de hidrogênio, LELIEVRE (1975) verificou um crescimento no tempo de relaxação T_2 (spin-spin) de suspensões aquosas de amido, em várias concentrações, com o aumento da temperatura acima de 60,0°C. Esse comportamento foi atribuído a um aumento na mobilidade e na hidratação das cadeias dos polímeros do grânulo gelatinizado, sugerindo, portanto, um aumento de prótons ligados a "fase líquida". Este autor não mediu o tempo de relaxação dos prótons na fase sólida, mas pode-se imaginar que pelo fato das distâncias entre esses prótons serem menores que as da fase líquida, esse tempo seja muito menor, da ordem de uns poucos micro-segundos. Assim sendo, em uma amostra de amido, com variados graus de gelatinização, seria possível estabelecer uma relação entre os

prótons da fase líquida e os prótons da fase sólida, uma vez que a amostra conteria prótons nos dois estados. Assim, teoricamente, um método que utiliza ressonância pulsada de prótons, destinado a medir a relação líquido/sólido de amostras contendo prótons de hidrogênio nos dois estados, como nas gorduras vegetais, poderia ser empregado para quantificar a extensão de gelatinização. Tal método, pela sua praticidade e rapidez, seria conveniente para estudar a cinética de gelatinização que envolve a análise de um grande número de amostras.

C. Fatores que afetam a gelatinização

Nos estudos cinéticos até hoje realizados, nenhum dos autores investigou os efeitos dos componentes mais comumente encontrados nos sistemas reais, além da água, na gelatinização do amido. É possível que essa carência de dados seja decorrente da ausência de métodos que possibilite a análise confiável de um grande número de amostras.

Na prática, encontram-se sistemas contendo amido com as mais variadas formulações, e uma avaliação dos parâmetros cinéticos da gelatinização, com os vários componentes normalmente presentes nos alimentos, é praticamente impossível. Assim, o efeito dos vários componentes dos alimentos na gelatinização do amido tem sido estudado com sistemas modelo envolvendo o amido, água e o componente cujo efeito se deseja investigar.

Entre esses componentes, tem sido investigado o efeito da água, sais, açúcares, lipídios e outras substâncias na temperatura e na extensão de gelatinização.

1. Proporção amido/água

É tamanha a importância da água na gelatinização, que muitos autores se preocuparam em determinar, para vários amidos, a proporção amido/água mínima necessária para ter início o processo de gelatinização (COLLISON & CHILTON, 1974; DONOVAN, 1979; REID & CHAROENREIN, 1985; ELIASSON, 1980; BILIADERIS et alii, 1986). Alguns desses autores também determinaram o teor mínimo de água para uma completa gelatinização. COLLISON & CHILTON (1974) verificaram que para o amido de batata era necessário um mínimo de 31,0% de água para o início da gelatinização, enquanto que o mínimo de água para uma completa gelatinização era de 58,0%. Segundo REID & CHAROENREIN (1985), para o amido de milho esses valores foram de 35,0% e 60,0% de água, respectivamente. Para o amido de trigo, dados da literatura mostram apenas o valor mínimo de água para o início da gelatinização: 33,0% (ELIASSON, 1980) ou 31,0% (WOOTON & BAMUNUARACHCHI, 1979). Essas discrepâncias podem ser decorrentes, ou da diferença de metodologia na preparação das amostras ou nas distintas velocidades de aquecimento (BURROS et alii, 1987).

2. Sais

O efeito dos sais nas características de pasta do amido parece estar relacionado com o tipo de sal, sua concentração e com o tempo de adição ao amido.

Segundo GANZ (1985) os sais podem ser usados para controlar o inchamento dos grânulos de amido. Quando cloreto de sódio a 2,5% (p/v) foi adicionado a uma suspensão aquosa de trigo a consistência do pico de viscosidade ficou significativamente aumentada com a gelatinização. Esse aumento de consistência foi associado a uma proteção da integridade do grânulo, isto é, o grânulo permaneceu mais tempo intacto ou experimentou um maior inchamento antes de ocorrer a fragmentação. Quando o cloreto de sódio foi adicionado a 70,0°C, a consistência do pico não foi aumentada, embora fosse necessário um maior tempo para atingi-la. Quando o cloreto de sódio foi adicionado a 60,0°C, a consistência do pico foi aumentada e o tempo para atingi-la foi praticamente idêntico ao da adição a 70,0°C. GANZ (1965) associou o efeito do sal com a presença de regiões cristalinas no grânulo com diferentes graus de acesso. Entre 60,0°C e 70°C o cloreto de sódio interage com as zonas de mais fácil acesso, envolvidas com o inchamento do grânulo inibindo a abertura dessas regiões.

Essa interação de sais com o amido, causando a proteção do grânulo durante o inchamento segundo MEDCALF & GILLES (1966) tem relação com a distribuição da carga dos elétrons dos ânions. Esses autores usaram uma série liotrópica de ânions (SCN^- , I^- , NO_3^- , Br^- , Cl^- , F^- , SO_4^{--}) e verificaram que o aumento da assimetria de carga na série ocorria paralelamente ao efeito protetor do ânion no inchamento do grânulo, assim como ocorria uma diminuição na temperatura de pasta.

Segundo OOSTEN (1982) o amido é um fraco doador de cátions e desenvolve um potencial de doação de prótons para o meio proporcional a natureza da carga elétrica negativa que o circunda. Essa facilidade é aumentada pelas cargas elétricas negativas de ânions monovalentes, sendo tanto mais difícil de penetrar no interior do grânulo quanto maior for a densidade do ânion. Por isso, ânions divalentes como o íon sulfato têm uma maior dificuldade de penetrar nos grânulos que os íons monovalentes.

O efeito dos sais sobre a temperatura de gelatinização parece não ser uniforme. O cloreto e o acetato de sódio, por exemplo, entre 0,0 e 5,0 M elevaram a temperatura de gelatinização a um máximo. Comportamento mais marcante foi observado com o cloreto de cálcio, que na concentração entre 2,5 e 3,0 M, provocou a gelatinização à temperatura ambiente durante sua mistura com o amido; enquanto que em concentrações mais elevadas, entre 4,0 e 5,0 M, a gelatinização somente ocorreu com o aquecimento. Segundo EVANS & HAISMAN (1982),

na presença de altas concentrações de cloreto de cálcio, o amido sofreu uma desidratação osmótica e durante o processo de aquecimento, no calorímetro, o amido foi novamente reidratado pela transferência de água do cloreto de cálcio para o amido.

O efeito de sais, no processo de gelatinização, parece estar mais fortemente relacionado não à proteção que esses sais conferem à integridade do grânulo, mas à quebra de estabilidade da estrutura da água na presença dos sais em várias concentrações.

3. Açúcares

Segundo vários pesquisadores (BEAN & OSMAN, 1959; BEAN & YAMAZAKI, 1978; SAVAGE & OSMAN, 1978) os açúcares retardam a gelatinização, pois competem com o amido pela água.

Ultimamente, entretanto, SPIES & HOSENEY (1982) propuseram que o retardamento da gelatinização do amido pelos açúcares era decorrente da formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias dos polímeros das zonas amorfas do grânulo e os açúcares presentes. Essas interações estabilizariam essas áreas do grânulo retardando a gelatinização. Esses mesmos autores afirmam também que um outro fator que também pode contribuir para retardar a gelatinização é a atividade aquosa da solução onde o amido se encontra presente.

O efeito da sacarose na gelatinização do amido foi estudado por vários pesquisadores (BEAN & OSMAN, 1959; BEAN & YAMAZAKI, 1978; DERBY et alii, 1975; D'APPOLONIA, 1972; MILLER & TRIMBO, 1965). De acordo com BEAN & YAMAZAKI (1978), na presença de sacarose os grânulos incham mais rapidamente que em água pura. Entretanto, o aumento da concentração de sacarose provoca um retardamento no início do inchamento do grânulo. KNOCH (1972) mostrou que existe uma relação linear entre o início da temperatura de gelatinização e a concentração de sacarose em suspensões de amido de trigo, água e sacarose.

Embora os estudos com sacarose tenham levado a elaboração de teorias que explicam os efeitos deste açúcar na gelatinização do amido, não existem informações sobre a energia necessária para a ocorrência do fenômeno na presença de sacarose.

4. Proteínas

De acordo com TAKEUCHI (1969) a interação do amido com as proteínas se dá pela atração de cargas opostas. DAHLE (1971) estudou a interação do amido com as proteínas da farinha de trigo, e sob esse ponto de vista concluiu que a associação do amido gelatinizado com essas proteínas, ocorre a pH ácido ou neutro e diminui em pH alcalino. A associação do amido gelatinizado com as proteínas do trigo é minimizada com a desnaturação. Ainda, segundo DAHLE (1971), existe evidência mostrando que as proteínas formam comple-

xos na superfície do grânulo do amido, evitando a saída dos componentes solúveis para fora do grânulo, diminuindo, assim, a consistência da pasta.

BERRY & WHITE (1966) desenvolveram um método para medir a temperatura de gelatinização do amido na presença de açúcares, proteínas (entre elas, glúten) e concluíram que o glúten aumenta a temperatura de gelatinização do amido de trigo. ELIASSON (1980), por outro lado, encontrou que glúten adicionado ao nível de 40% do amido de trigo, pode inibir a gelatinização.

5. Lipídios

Segundo OSMAN & DIX (1960) o efeito da ação de uma mistura de triglicerídios, como óleo de soja, no retardamento da temperatura de gelatinização do amido e na elevação do pico de consistência da pasta, é insignificante.

Entretanto, quando a mistura de amido de milho e óleo de soja foi adicionada de agentes tenso-ativos, como o glicerolmonopalmitato e o glicerolmonoestearato, ocorreu uma variação na temperatura de gelatinização. O glicerolmonoestearato retardou a gelatinização mais que o glicerolmonopalmitato. Esses autores não explicaram satisfatoriamente esse comportamento, atribuindo o fato simplesmente a estrutura do agente de superfície.

Estudos com agentes tenso-ativos iônicos, com SSL e CSL, mostraram que esses compostos podem retardar a temperatura de gelatinização do amido de trigo, milho e mandioca, e modificar outras propriedades de pasta (KROG, 1973). Segundo KROG, o grânulo de amido é formado por regiões micelares separadas por áreas amorfas. No início da gelatinização a água é absorvida nessas áreas, resultando num aumento de viscosidade. A formação de complexos entre lipídios e os componentes do amido de fração linear nesse estágio, irá retardar o inchamento dos grânulos e assim aumentar a temperatura de pasta e conseqüentemente a temperatura de gelatinização. A interação entre lipídios e a fração linear do amido foi anteriormente demonstrada por LAGENDIJK & PENNINGGS (1970).

Os lipídios, dependendo da forma como são adicionados a uma suspensão de amido, podem, além de retardar a gelatinização, igualmente inibi-la. LARSSON (1980) trabalhando com amido de batata, verificou que a adição de l-monolaurina 1% (p/p) a uma suspensão desse amido mantida a 64°C, não permitiu a gelatinização, conforme foi observado pelo exame dos grânulos sob luz polarizada. Segundo esse autor, o efeito inibidor da gelatinização pelos lipídios, não estaria ligado ao seu estado físico, mas à concentração monomérica do lipídio e à velocidade de gelatinização térmica.

D. Cinética da gelatinização do amido

Estudos sobre a cinética de gelatinização dos amidos são bastante escassos. Até o presente, foram estudados apenas alguns aspectos da cinética de gelatinização dos amidos de arroz, batata, aveia e milho. KUBOTA et alii (1979) determinaram as velocidades de gelatinização dos amidos de arroz e batata em suspensões muito diluídas de amido em água (~ 96,0% de água), nas faixas de temperatura de 70-80°C e 60-63°C, respectivamente. Esses autores utilizaram um método reológico para medir o grau de gelatinização dos amidos. As energias de ativação, calculadas através da equação de Arrhenius para esses dois amidos, foram de 14,0 kcal/mol para o amido de arroz e 230,0 kcal/mol para o amido de batata.

As velocidades de gelatinização de uma suspensão de amido de arroz em água, na proporção de 10:1 (água-amido) foram calculadas por WIRAKARTAKUSUMAH (1981) através de calorimetria diferencial de varredura entre as temperaturas de 65,0 e 75,0°C. Nesses experimentos conduzidos à temperatura constante (método isotérmico), os resultados mostraram que a extensão de gelatinização era uma função da temperatura de tratamento térmico e que a completa gelatinização desse sistema só ocorria em temperaturas acima de 73,0°C. Na faixa de temperatura ensaiada foi encontrado um valor de 25,0 kcal/mol para a energia de ativação.

A cinética da gelatinização do amido de arroz no grão, durante o processo de parboilização, foi investigada por BAKSHI e SINGH (1980). O acompanhamento da gelatinização foi realizado pelo método de BIRCH e PRIESTLEY (1973), baseado na complexação do iodo com a amilose do grão cozido. Para calcular as constantes de velocidade na faixa de temperatura ensaiada (50-120°C), eles assumiram a gelatinização como uma reação cinética de primeira ordem, a exemplo de KUBOTA et alii (1979). Esses autores parboilizaram o arroz com casca e sem casca, e encontraram energias de ativação distintas para duas faixas de temperatura (50-85°C e 85-120°C), de diferentes ordens de grandeza do valor encontrado para o amido de arroz gelatinizado apenas com água.

Trabalhando com uma suspensão diluída de amido de aveia em água (1% p/v), MOK et alii (1985) estudaram a velocidade de gelatinização desse amido na faixa de temperatura de 80-95°C. Através desse trabalho foi constatado que a velocidade de gelatinização é extremamente dependente da temperatura. Acima de 90°C, a gelatinização obedece a um modelo cinético de primeira ordem, enquanto que abaixo de 85°C a gelatinização ocorre em dois estágios com diferentes velocidades de reação. A velocidade de reação para o primeiro estágio é maior do que no segundo. A energia de ativação acima de 90°C foi de 31,93 kcal/mol, enquanto que para o primeiro estágio, abaixo de 85°C, foi de 78,49 kcal/mol, e para o segundo estágio 23,41 kcal/mol.

Estudos cinéticos da gelatinização do amido de batata em pequenas porções de tecido do tubérculo, foram conduzidos por PRAVISANI et alii (1985). Para calcular a energia de ativação nesse sistema, com aproximadamente 82,0% de umidade, esses autores usaram o método dinâmico e o método isotérmico da calorimetria diferencial de varredura, encontrando resultados semelhantes por ambos os métodos. Abaixo de 67,5°C, eles encontraram 196,0 kcal/mol para a energia de ativação e acima dessa temperatura, 58,2 kcal/mol. As faixas de temperatura ensaiadas no método dinâmico e no método estático foram, respectivamente, de 30-90°C e 64-73,2°C.

Com a finalidade de encontrar dados cinéticos para estabelecer um modelo para a extrusão termoplástica do amido de milho, BURROS et alii (1987), através da equação de Arrhenius, calcularam as energias de ativação de gelatinização deste amido num sistema contendo farinha de milho, cujo teor de amido era de 74,33%. Nesse experimento, o teor de umidade variou de 13,4 a 34,4% e as energias de ativação de 78,3 a 27,3 kcal/mol. A 25,0% de umidade, na faixa de temperatura de 110-149°C, a energia de ativação foi de 20,6 kcal/mol.

O grau de gelatinização do amido de milho *in situ* parece não ser afetado durante o processo de nixtamalização do grão de milho entre 70,0 e 90,0°C nas proporções de 1:2; 1:3 e 1:4 grão/água. A cinética desse processo obedeceu uma reação de primeira ordem, tendo sido encontrado para o grão de milho, tratado em quatro tem-

peraturas distintas, constantes de velocidade idênticas para cada proporção grão/água ensaiada, com uma energia de ativação de 18,058 kcal/mol. Esses resultados foram encontrados por CABRERA et alii (1983).

III. MATERIAL E MÉTODOS

A. Material

1. Matéria-Prima

A matéria-prima básica da qual foram extraídos o amido e o glúten, utilizados no presente estudo, foi farinha de trigo nacional comum, com a seguinte composição centesimal:

- Umidade	- 13,42%
- Proteína	- 10,93%
- Gordura	- 2,45%
- Cinza	- 0,47%
- Carboidrato	- 72,73%

1.1. Amido

O amido utilizado nos experimentos foi obtido segundo o método de WOLF, (1964). Cem gramas de farinha de trigo foram completamente dispersas em 70 - 80 ml de água destilada, formando uma massa que foi deixada em repouso por 2 horas. A massa formada foi, a seguir, lavada com água destilada corrente sobre uma peneira de 200 mesh (abertura 74 μ m) para eliminar o farelo, as impurezas e o glúten, obtendo-se no filtrado uma dispersão de amido. Em seguida, a dispersão de amido assim obtida, foi colocada em tubos de centrífu

fuga de 250 ml e submetida à centrifugação a $1.800 \times g$ durante 15 minutos. O resíduo escuro presente na camada superior da suspensão do amido foi retirado com auxílio de uma espátula e o amido da camada inferior presente foi disperso em água destilada e novamente submetido à centrifugação. Esta operação foi repetida três vezes. O amido obtido através desse procedimento foi colocado para secar em estufa com circulação forçada de ar a 40°C . Após a secagem, o amido foi triturado em almofariz até passar por uma peneira de 200 mesh (abertura $74 \mu\text{m}$).

1.2. Glúten

A bola de glúten formada no processo de extração do amido foi lavada exaustivamente com água destilada. O glúten assim obtido foi liofilizado, triturado (200 mesh) e armazenado a $-18,0^{\circ}\text{C}$.

2. Reagentes Usados

- sacarose PA: marca Reagen.
- ácido esteárico PA: marca Reagen.
- fluoreto de sódio PA: marca Fisher.
- cloreto de sódio PA: marca Merck.
- tiocianato de sódio PA: marca Merck.
- sulfato de sódio PA: marca Ecibra.

Os outros reagentes, utilizados nas determinações químicas deste trabalho, tinham a pureza exigida pelos métodos de análise.

3. Aparelhos e Equipamentos

Além da vidraria e equipamentos comuns de laboratório, os seguintes equipamentos foram utilizados:

- Termopar de Cobre-Constantan
- Liofilizador VIRTIS, modelo 10-146 NRE
- Forno SARGE para gelatinização das amostras, com termostato para controle de temperatura, marca TECNAL.
- Espectrofotômetro BAUSCH & LOMB - Spectronic 20.
- Analisador RMN pulsada de prótons, marca BRUKER-Minispec pc 120.

B. Métodos

1. Determinação da composição centesimal do amido e do Glúten.

1.1. Umidade

Determinada de acordo com o método 44-15 A da AACC (1969) usando-se estufa com ventilação forçada a 130,0°C durante 1,0 hora.

1.2. Fração Protéica

Determinou-se o nitrogênio total segundo o método 46-11 da AACC (1969). O teor de proteína total (fração protéica) foi obtido pela multiplicação do nitrogênio total pelo fator 5,7.

1.3. Fração Mineral

Foi determinada de acordo com o método 08-03 da AACC (1969), fazendo-se a incineração da amostra em mufla a $600,0^{\circ}\text{C}$ por 2,0 horas.

1.4. Fração Lipídica

Determinada por gravimetria, após extração no aparelho de Soxhlet. A extração dos lípidios do amido foi feita com metanol, enquanto que a do glúten foi realizada com éter de petróleo segundo o método 30-20 da AACC (1969).

2. Preparação dos Sistemas para Gelatinização

A cinética de gelatinização do amido foi estudada em função de vários teores de umidade, glúten, sacarose, ácido esteárico e a uma concentração específica (0,43 N) dos seguintes sais: fluoreto de sódio, cloreto de sódio, tiocionato de sódio e sulfato de sódio.

Foram, também, realizados estudos com sulfato de sódio a 0,84 N. As temperaturas de tratamento térmico desses sistemas foram: 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C.

2.1. Sistema Amido-Água

Foram preparados quatro sistemas distintos com os seguintes teores de umidade: 35,0; 45,0; 55,0 e 65,0%, misturando-se o amido com as quantidades de água suficientes para se obter os níveis de umidade desejados.

2.2. Sistema Amido-Glúten-Água

Amido e glúten foram misturados em quatro proporções. Essas misturas foram, a seguir, homogeneizadas e adicionadas de uma quantidade de água necessária para se atingir uma concentração de 45,0% de umidade. As porcentagens de glúten, em relação ao amido utilizadas no experimento, foram de 7,0; 14,0; 21,0 e 28,0%.

2.3. Sistema Amido-Sacarose-Água

Amido e sacarose foram misturados em quatro proporções, fazendo-se inicialmente uma dissolução da sacarose na quantidade de água necessária para a suspensão de amido atingir um teor de umidade de 55,0%. As porcentagens de sacarose, em relação ao amido utilizadas no experimento, foram de 10,0; 20,0; 30,0 e 40,0%.

2.4. Sistema Amido-Ácido Esteárico-Água

A um sistema contendo amido-água (na proporção de 45:55) foram adicionados, em relação ao amido em base seca, 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0% de ácido esteárico. Na preparação dos sistemas dispersava-se o amido no ácido fundido e após o resfriamento, adicionava-se água fazendo-se a homogeneização da mistura.

2.5. Sistema Amido-Sais-Água

Soluções 0,43 N de fluoreto de sódio, cloreto de sódio, tiocionato de sódio e sulfato de sódio foram adicionadas a uma quantidade conhecida de amido, de modo a se obter dispersões com 55,0% de umidade. Foi também preparada uma dispersão com 0,84 N de sulfato de sódio.

3. Descrição dos Ensaio de Gelatinização

As amostras de cada sistema foram transferidas para tubos de Duran de 5,0 x 40,0 mm, que foram a seguir vedados com tampa especial de plástico e cola para evitar a perda de umidade durante o tratamento térmico. Em seguida esses tubos foram colocados no interior de tubos especiais RMN (10,0 x 170,0 mm). A gelatinização foi realizada em forno adaptado para tal fim em tempos pré-estabelecidos, checando-se a temperatura do interior do forno com um termômetro (permanentemente) e com um termopar (periodicamente).

As amostras assim tratadas foram, a seguir, bruscamente resfriadas à temperatura de zero grau para impedir a continuidade da gelatinização. Num período não maior que 2,0 horas após o resfriamento a relação líquido/sólido era determinada no espectrômetro RMN pulsada de prótons, através do método de WADDINGTON (1977).

4. Método de WADDINGTON (1977)

Esse método baseia-se no seguinte princípio para se medir o nível de gelatinização de um amido: quando uma amostra contendo prótons é colocada num poderoso campo magnético, eles se comportam como minúsculos campos magnéticos, alinhando-se na direção desse campo. Se um segundo campo magnético é aplicado num ângulo reto, em relação ao primeiro, na forma de um pulso de radiofrequência, ocorre um novo realinhamento dos prótons de $90,0^\circ$. No final do pulso o sinal RMN dos prótons experimentam um decaimento exponencial, denominado de "decaimento induzido livre" (Free induction decay-FID), cuja duração varia de alguns décimos de micro-segundos para os sólidos, a poucos milisegundos (limitados pela homogeneidade do campo magnético) para os líquidos. O sinal total no final do pulso, é proporcional ao número de prótons das fases líquida e sólida que compõe a amostra. A figura 3 mostra o FID de uma amostra hipotética. No tempo $t = 0$, um dispositivo eletrônico aplica um pulso de duração t_1 (em geral t_1 varia de 4 a 5 μs). O início de decaimento exponencial não é medido imediatamente

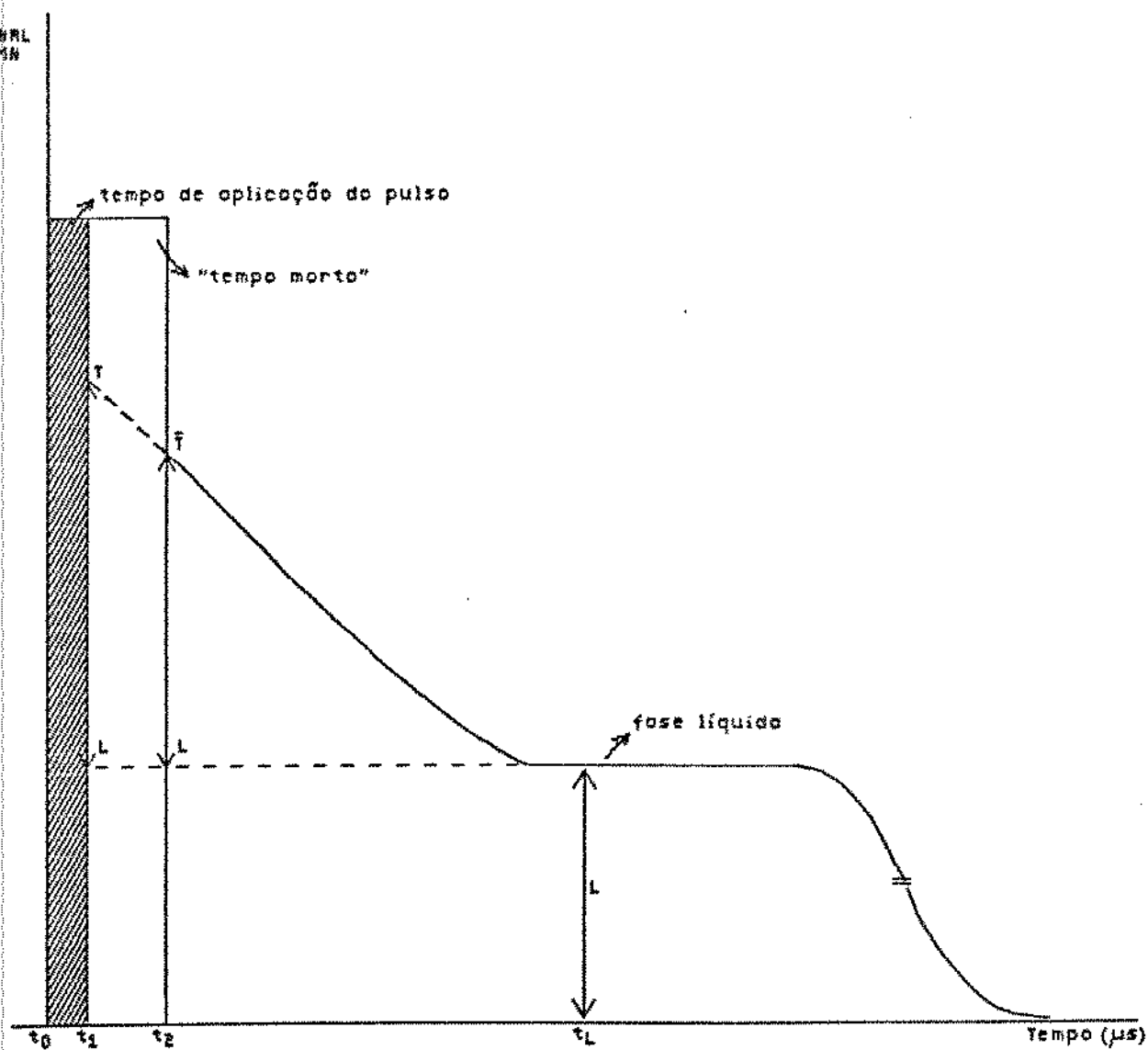


Figura 3. Representação esquemática do FID devido as fases líquida e sólida de uma amostra hipotética.

te, mas só após um período de tempo t_2 , usualmente chamado de "tempo morto". Portanto, o início efetivo da medida do decaimento exponencial só acontece após um tempo $t = t_1 + t_2$. É impraticável graficar integralmente o FID por causa das grandes velocidades de decaimento entre o sinal da fase sólida e da fase líquida, por isso o aparelho registra o sinal em apenas dois pontos, situados nos tempos t_2 e t_L , através de um circuito eletrônico apropriado.

A relação líquido/sólido só pode ser calculada se forem conhecidos os valores de T e L , que são respectivamente o sinal RMN total das fases líquida e sólida, e o sinal RMN devido a fase líquida. Assumindo que as diferenças $\bar{S} = \bar{T} - L$ e $S = T - L$ são proporcionais ao conteúdo de fase sólida, pode-se afirmar que: $S = f_s \cdot \bar{S}(1)$, onde f_s é uma fator que depende da natureza da fase e do tempo t_2 de onde se toma o sinal RMN no FID.

Levando-se em consideração a equação (1) a porcentagem de líquido da amostra é dada por:

$$\% L = L/[L + f_s(\bar{T} - L)] \times 100 \quad (2)$$

No presente trabalho o fator de cada sistema foi calculado a partir de uma amostra padrão não gelatinizada de teor de sólidos conhecido, segundo o manual de operação do aparelho. Nas condições operacionais descritas, calculava-se o fator F_s a partir da média de 10 medidas digitalizadas, introduzindo-o no programa para medir a relação líquido/sólido de amostras gelatinizadas. Cada sistema apresentava assim um fator F_s . Para melhor quantificar os níveis de gelatinização das amostras medidas através do método de WADDINGTON (1977) foi definido o "Índice de Liquefação Relativo-ILR". Esse índice corrige, em cada amostra, seu teor inicial da fase líquida antes da gelatinização e compara o nível de gelatinização de todas as amostras tratadas, a uma amostra padrão considerada totalmente gelatinizada.

4.1. Definição do Índice de Liquefação Relativo (ILR)

$$\text{Índice de Liquefação Relativo (ILR)} = \frac{\% \text{ L/S APG} - \% \text{ L/S APd}}{\% \text{ L/S ATG} - \% \text{ L/S APd}}, \text{ onde,}$$

% L/S APG = porcentagem líquido/sólido da amostra parcialmente gelatinizada.

% L/S APd = porcentagem líquido/sólido da amostra padrão não gelatinizada com teor de sólidos conhecidos, a partir da qual se calculava o fator f_s do sistema.

% L/S ATG = porcentagem líquido/sólido da amostra que atingiu a maior porcentagem líquido/sólido, em todos os sistemas.

No presente trabalho a amostra selecionada como referência foi uma amostra do sistema AMIDO + H₂O (65%) tratada à 130°C durante 5,0 minutos.

$$\% \text{ L/S ATG} = 96,36$$

4.2. Condições Experimentais

Os valores do FID foram medidos por um espectrômetro NMR de baixa resolução (20 MHz, modelo Minispec 20 da Brücker) à temperatura de 40,0°C, acoplado a um computador analógico que processava os valores T e L para calcular os valores da relação líquido/sólido apresentados num mostrador digital. Os tempos t_2 e t_L , foram, respectivamente, para todas as amostras, 11 μ s (DUR 01) e 59 μ s (DUR 02) no modo de operação DIODO, com um intervalo de repetição entre os pulsos de 1,0 segundo tomando-se uma média de 9 medidas para os valores da relação líquido/sólido digitalizados (ENH=3). Ampliação do sinal, ATT = 25.

5. Determinação do Grau de Gelatinização

O grau de gelatinização das amostras, utilizadas para comparar os resultados obtidos no ILR com vários tempos de tratamento térmico, foi determinado segundo o método de CHIANG & JOHNSON (1977).

6. Determinação das Constantes de Velocidade

Na determinação das constantes de velocidade, foi suposto que a cinética de gelatinização desses sistemas obedecia uma reação de primeira ordem do tipo:

$$\frac{dx}{dt} = K (1 - x)^m \quad (3), \text{ onde:}$$

dx/dt = velocidade de gelatinização (min^{-1});

K = constante de velocidade (min^{-1});

m = ordem de reação (para reações de 1 ordem, $m = 1$);

$$x = \frac{X_{pg} - X_o}{X_{tg} - X_o} = \text{ILR}$$

X_{pg} = % L/S no tempo t .

X_{tg} = % L/S da amostra totalmente gelatinizada.

X_o = % L/S da amostra padrão não gelatinizada.

Para a determinação de K , constante de velocidade, utilizou-se a equação derivada da Equação (3).

$K = -\ln(1-x)/t$, obtendo-se para cada temperatura o K ajustado por regressão linear conforme MOK et alii (1985).

7. Determinação da Energia de Ativação

Foi calculada pela declividade da reta obtida dos valores experimentais de K e T através de equação de Arrhenius:

$$K = K_0, e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}, \text{ onde:}$$

K = Constante de velocidade (min^{-1});

K₀ = Fator pré-exponencial;

E_a = Energia de Ativação (kcal/mol);

R = Constante Universal dos Gases (1,987 cal/mol °K);

T = Temperatura Absoluta (°K).

8. Tratamento Estatístico dos Resultados

Realizado segundo BENNETT & FRANKLIN (1954).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Caracterização do amido e do glúten

A tabela 1 mostra a composição centesimal do amido e do glúten extraídos da farinha de trigo usada nesse trabalho. Embora a literatura não registre dados que possibilitem comparar os resultados com a composição de outros amidos utilizados em estudos cinéticos, o grau de pureza do amido por nós obtido foi comparável aos amidos caracterizados por outros pesquisadores (GERMANI, 1981; PALERMO, 1982; GROSSMANN, 1986; BLANSHARD, 1986) assim como os valores encontrados para o glúten (MC DERMOTT, 1985).

2. Efeito da gelatinização do amido na medida da relação líquido/sólido na presença de outras substâncias

As tabelas de 2 a 9 mostram as variações da relação líquido/sólido de sistemas contendo amido tratados em vários tempos a diferentes temperaturas.

Em todos os sistemas estudados foi observado um aumento na relação líquido/sólido, com o aumento dos tempos de tratamento térmico e uma proximidade de valores da relação líquido/sólido nos menores tempos de tratamento, com o teor de umidade dos sistemas. Assim, sistemas contendo 65,0; 45,0 e 55,0% de umidade, independente da temperatura de tratamento térmico e composição do meio, apresenta-

Tabela 1 - Composição centesimal do amido e do glúten extraídos da farinha de trigo de trabalho.

Componente	Glúten	Amido
1. Umidade (%)	$1,4020 \pm 0,5788$	$12,6143 \pm 0,2587$
2. Fração mineral (%)	$0,4124 \pm 0,0284$	$0,2494 \pm 0,0623$
3. Fração protéica (%)	$66,75 \pm 0,30$	$0,171 \pm 0,040$
4. Fração lipídica (%)	$0,8183 \pm 0,1640$	$0,3743 \pm 0,0418$
5. Fração carboidrato (%) (*)	30,61	86,59

(*) Por diferença

Tabela 2 - Variação da relação líquido/sólido de um sistema contendo amido + água (65,0%) com vários tempos de tratamento térmico à temperatura de 80,0°C. Teor de umidade: 65,0%.

Tempo de tratamento (s)	% L/s
120	65,02 ± 2,54
150	65,78 ± 2,57
180	65,77 ± 2,50
210	67,69 ± 2,64
240	74,38 ± 2,90
270	81,04 ± 3,16
300	89,54 ± 3,49
330	91,12 ± 3,55

Tabela 3 - Variação da relação líquido/sólido de um sistema contendo amido + glúten (28,0%) com vários tempos de tratamento térmico à temperatura de 130,0°C. Teor de umidade: 45,0%.

Tempo de tratamento (s)	% l/s
75	44,20 ± 1,72
90	45,70 ± 1,82
105	45,24 ± 1,63
120	52,89 ± 2,06
135	56,90 ± 2,22
150	59,89 ± 2,34
165	60,81 ± 2,37
180	60,39 ± 2,36

Tabela 4 - Variação da relação líquido/sólido de um sistema contendo amido + sacarose (20,0%) com vários tempos de tratamento térmico à temperatura de 110,0°C. Teor de umidade: 55,0%.

Tempo de tratamento (s)	% L/S
105	54,63 ± 2,40
120	55,24 ± 2,43
135	54,87 ± 2,41
150	64,21 ± 2,85
165	74,82 ± 3,29
180	80,70 ± 3,58
195	83,58 ± 3,71
210	82,35 ± 3,66

Tabela 5 - Variação da relação líquido/sólido de um sistema contendo amido + ácido esteárico (20,0%) com vários tempos de tratamento térmico à temperatura de 120,0°C. Proporção amido/água (45:55).

Tempo de tratamento (s)	% L/S
105	54,83 $\pm$ 0,64
120	56,54 $\pm$ 0,66
135	59,51 $\pm$ 0,70
150	66,52 $\pm$ 0,78
165	67,55 $\pm$ 0,76
180	66,75 $\pm$ 0,70
195	68,78 $\pm$ 0,80
210	68,95 $\pm$ 0,81

Tabela 6 - Variação da relação líquido/sólido de um sistema contendo amido + NaF (0,43 N) com vários tempos de tratamento térmico à temperatura de 120,0°C. Teor de umidade: 55,0%.

Tempo de tratamento (s)	% l/s
105	53,32 ± 1,07
120	55,67 ± 1,11
135	58,39 ± 0,89
150	69,14 ± 1,38
165	74,31 ± 1,13
180	-
195	74,57 ± 1,49
210	75,00 ± 1,14

Tabela 7 - Variação da relação líquido/sólido de um sistema contendo amido + NaCl (0,43 N) com vários tempos de tratamento térmico à temperatura de 90,0°C. Teor de umidade: 55,0%.

Tempo de tratamento (s)	% L/S
180	55,10 ± 0,71
210	64,12 ± 0,83
240	69,08 ± 0,89
270	71,15 ± 0,92
300	71,98 ± 0,93
330	74,04 ± 0,96
360	72,80 ± 1,00
390	72,71 ± 0,94

Tabela 8 - Variação da relação líquido/sólido de um sistema contendo amido + NaSCN (0,43 N) com vários tempos de tratamento térmico a temperatura de 80,0°C. Teor de umidade: 55,0%

Tempo de tratamento (s)	% L/s
150	54,29 ± 0,90
180	54,03 ± 0,90
210	61,01 ± 1,02
240	68,41 ± 1,14
270	72,93 ± 1,22
300	72,11 ± 1,20
330	73,34 ± 1,22
360	72,88 ± 1,20

Tabela 9 - Variação da relação líquido/sólido de um sistema contendo amido + Na_2SO_4 (0,43 N) com vários tempos de tratamento térmico a temperatura de $90,0^\circ\text{C}$. Teor de umidade: 55,0%.

Tempo de tratamento (s)	% L/s
240	$55,20 \pm 0,60$
270	$58,53 \pm 0,64$
300	$59,90 \pm 0,63$
330	$60,72 \pm 0,66$
360	$65,49 \pm 0,70$
390	$64,48 \pm 0,70$
420	$64,11 \pm 0,69$
450	$65,73 \pm 0,72$

ram uma relação líquido/sólido inicial em torno de 65,0; 45,0 e 55,0%, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com nossas expectativas, pois a esses tempos de tratamento térmico as amostras ainda não tinham iniciado a gelatinização e, portanto, apresentaram uma porcentagem de líquido idêntica ao teor de umidade das amostras dos sistemas.

Observa-se ainda nessas tabelas, que a partir de um determinado tempo de tratamento térmico a relação líquido/sólido tende a se estabilizar atingindo um patamar, sugerindo um limite para a gelatinização nesses sistemas. Esses resultados sugerem que nos sistemas estudados, o aumento da fase "líquida" parece estar relacionado à extensão de gelatinização e que a diferença de velocidade do decaimento exponencial livre induzido (FID), determinada através de métodos desenvolvidos por van PUTTE & van den ENDEN (1973) e WADDINGTON (1977) para sistemas multifásicos, poderia, assim, ser utilizada para quantificar a extensão de gelatinização.

3. Variação do fator F_s com a composição dos sistemas

A tabela 10, mostra os valores dos fatores F_s medidos em sistemas com teor de sólidos conhecidos. Esses valores variaram de 1,00 a 2,57 e segundo WADDINGTON (1977) não podem ter valores inferiores a 1,00. Os resultados encontrados para o sistema contendo ácido esteárico estão de acordo com van PUTTE (1974) que encontrou valores de F_s , para misturas multifásicas de gorduras vegetais inversamente proporcionais ao teor de sólidos dessas misturas, que variaram de 1,90 a 2,50.

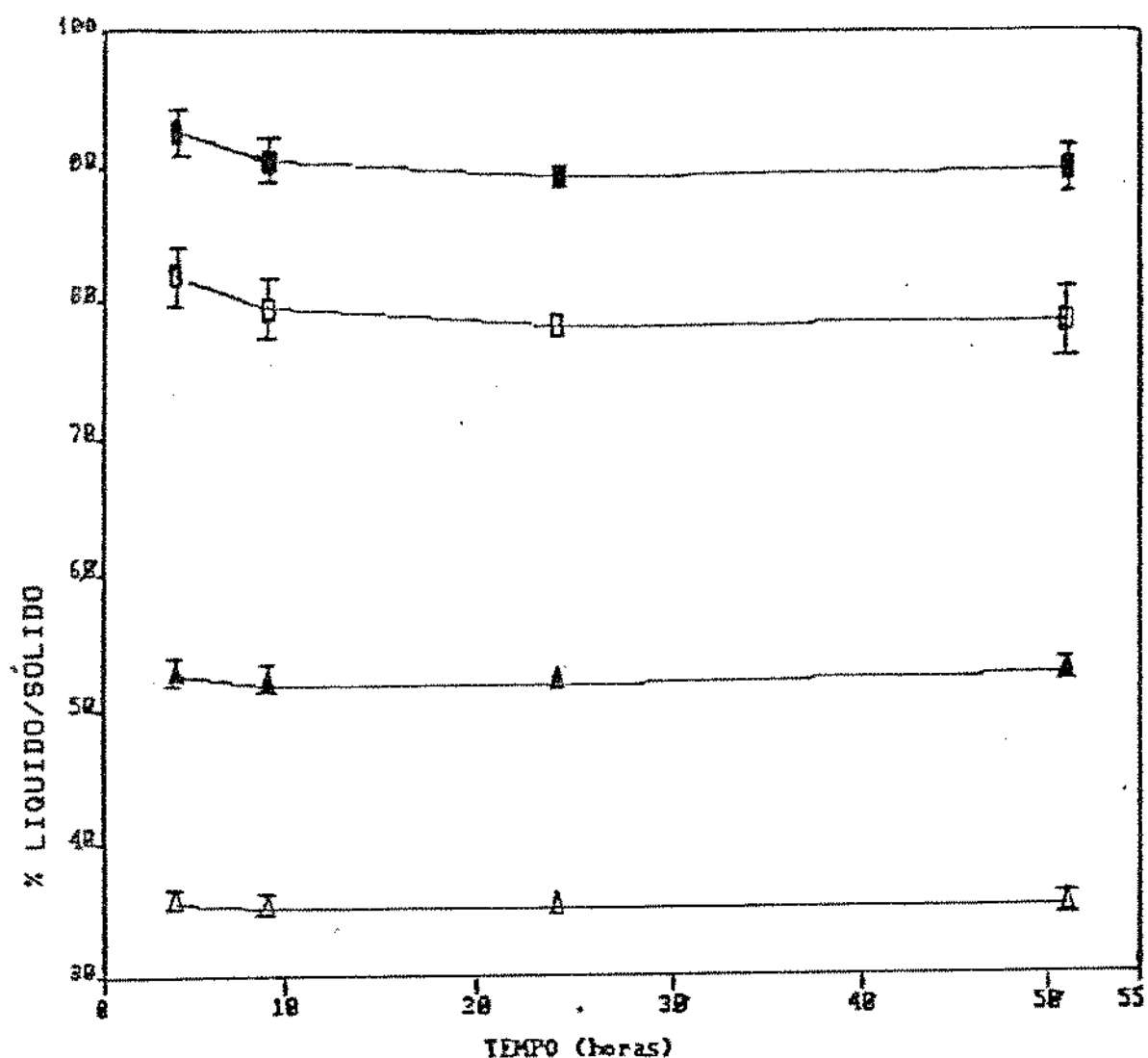
Esses resultados mostram que todos os fatores F_s encontrados estão na faixa de variação dos valores do fator F_s de misturas multifásicas de gorduras comestíveis para as quais foi aplicado o FID, e que portanto, os sinais medidos através dessa técnica tem uma grandeza suficiente para serem sistematizados pelo método de WADDINGTON (1977) e serem usados para acompanhar o curso da gelatinização em sistemas onde se encontra amido como componente majoritário.

4. Efeito do tempo de leitura na relação líquido/sólido após a gelatinização

As figuras 4 a 8 mostram o efeito do tempo de leitura na medida da relação líquido/sólido dos sistemas tratados a $130,0^{\circ}\text{C}$ durante 240,0 segundos. Nessas condições experimentais, os sistemas apre-

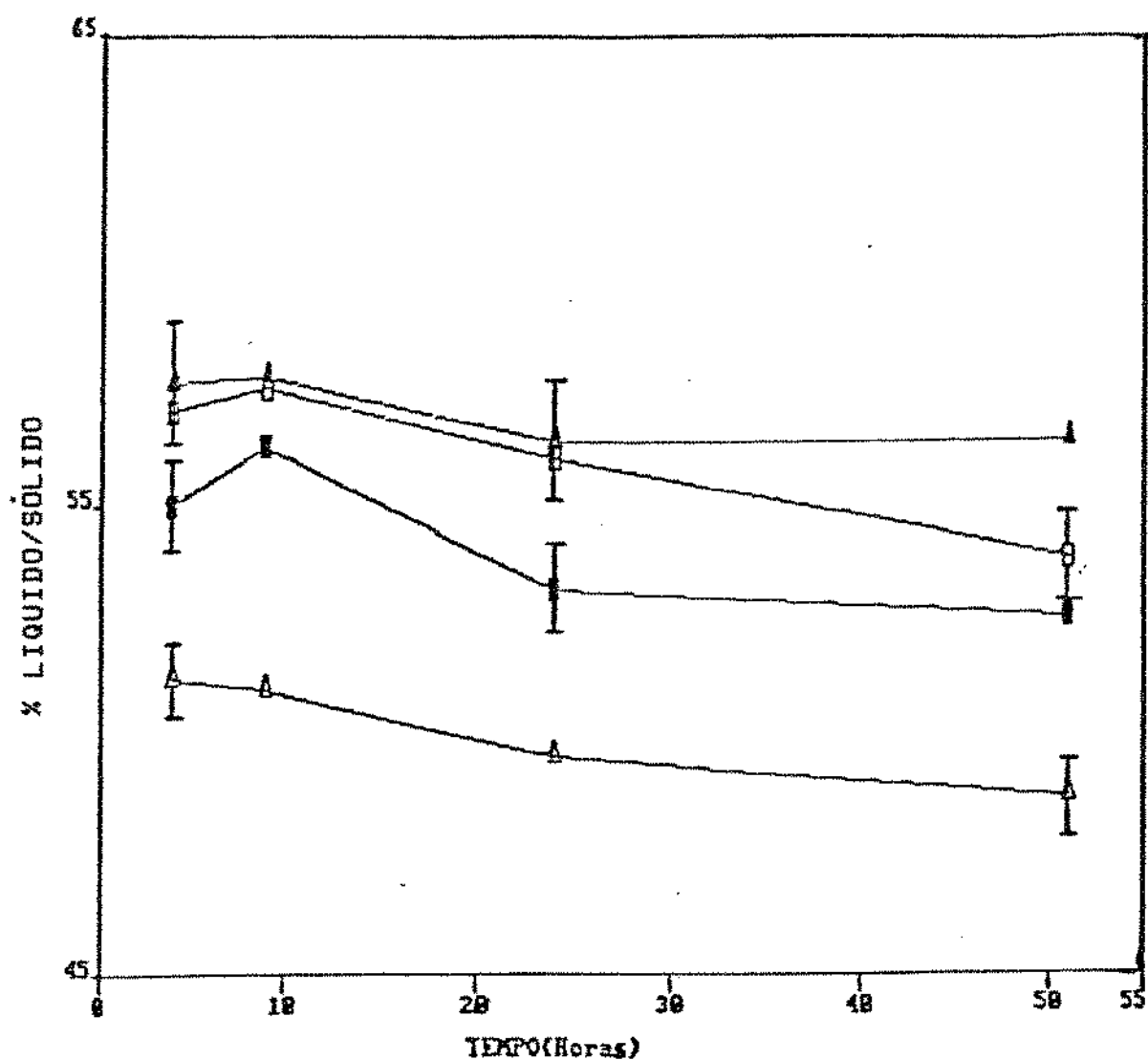
Tabela 10 - Variação do fator Fs com a composição dos sistemas con-
tendo amido e outros componentes

Sistema	Fator Fs
1. Amido + Água (35,0%)	2,33±0,10
2. Amido + Água (45,0%)	2,19±0,10
3. Amido + Água (55,0%)	2,00±0,12
4. Amido + Água (65,0%)	1,63±0,06
5. Amido + Glúten (7,0%) + Água (45,0%)	2,32±0,08
6. Amido + Glúten (14,0%) + Água (45,0%)	2,39±0,09
7. Amido + Glúten (21,0%) + Água (45,0%)	2,57±0,09
8. Amido + Glúten (28,0%) + Água (45,0%)	2,47±0,09
9. Amido + Sacarose (10,0%) + Água (55,0%)	2,01±0,07
10. Amido + Sacarose (20,0%) + Água (55,0%)	2,36±0,10
11. Amido + Sacarose (30,0%) + Água (55,0%)	2,44±0,14
12. Amido + Sacarose (40,0%) + Água (55,0%)	2,60±0,10
13. Amido + Ácido Esteárico (5,0%) + Água (55,0%)	1,35±0,01
14. Amido + Ácido Esteárico (10,0%) + Água (55,0%)	1,28±0,01
15. Amido + Ácido Esteárico (15,0%) + Água (55,0%)	1,23±0,03
16. Amido + Ácido Esteárico (20,0%) + Água (55,0%)	1,00±0,01
17. Amido + Fluoreto de Sódio (0,43 N) + Água (55,0%)	1,49±0,02
18. Amido + Cloreto de Sódio (0,43 N) + Água (55,0%)	1,41±0,02
19. Amido + Tiocianato de Sódio (0,43 N)+Água (55,0%)	1,39±0,02
20. Amido + Sulfato de Sódio (0,43 N) + Água (55,0%)	1,52±0,03
21. Amido + Sulfato de Sódio (0,84 N) + Água (55,0%)	1,36±0,02



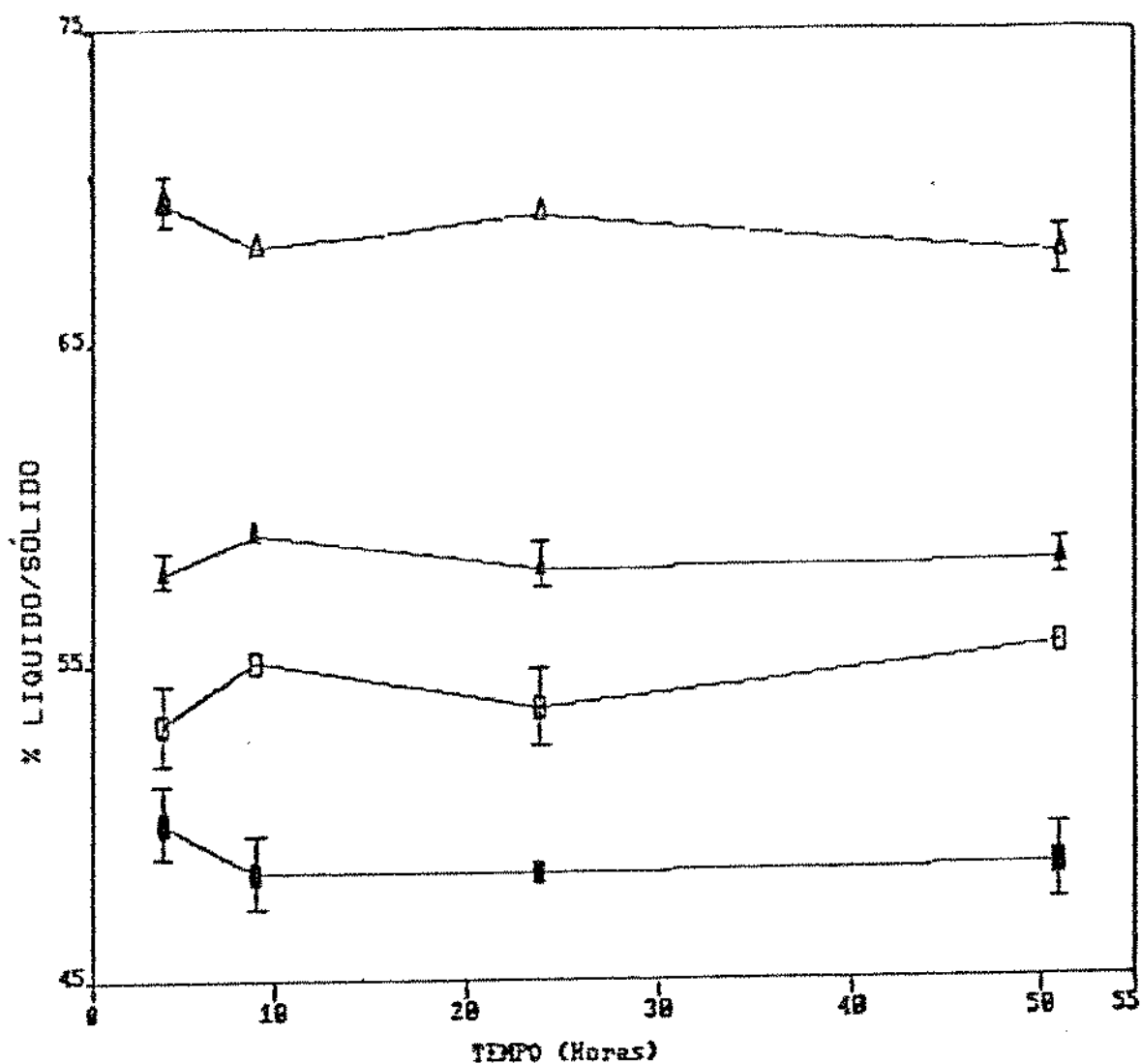
△ amido + água (35,0%); ▲ amido + água (45,0%);
 □ amido + água (55,0%); ■ amido + água (65,0%)

Figura 4 - Efeito do tempo de leitura na relação líquido/sólido nas amostras do sistema amido + água após gelatinização a $130,0^{\circ}\text{C}$ durante 240,0 segundos. (As barras representam os desvios das medidas)



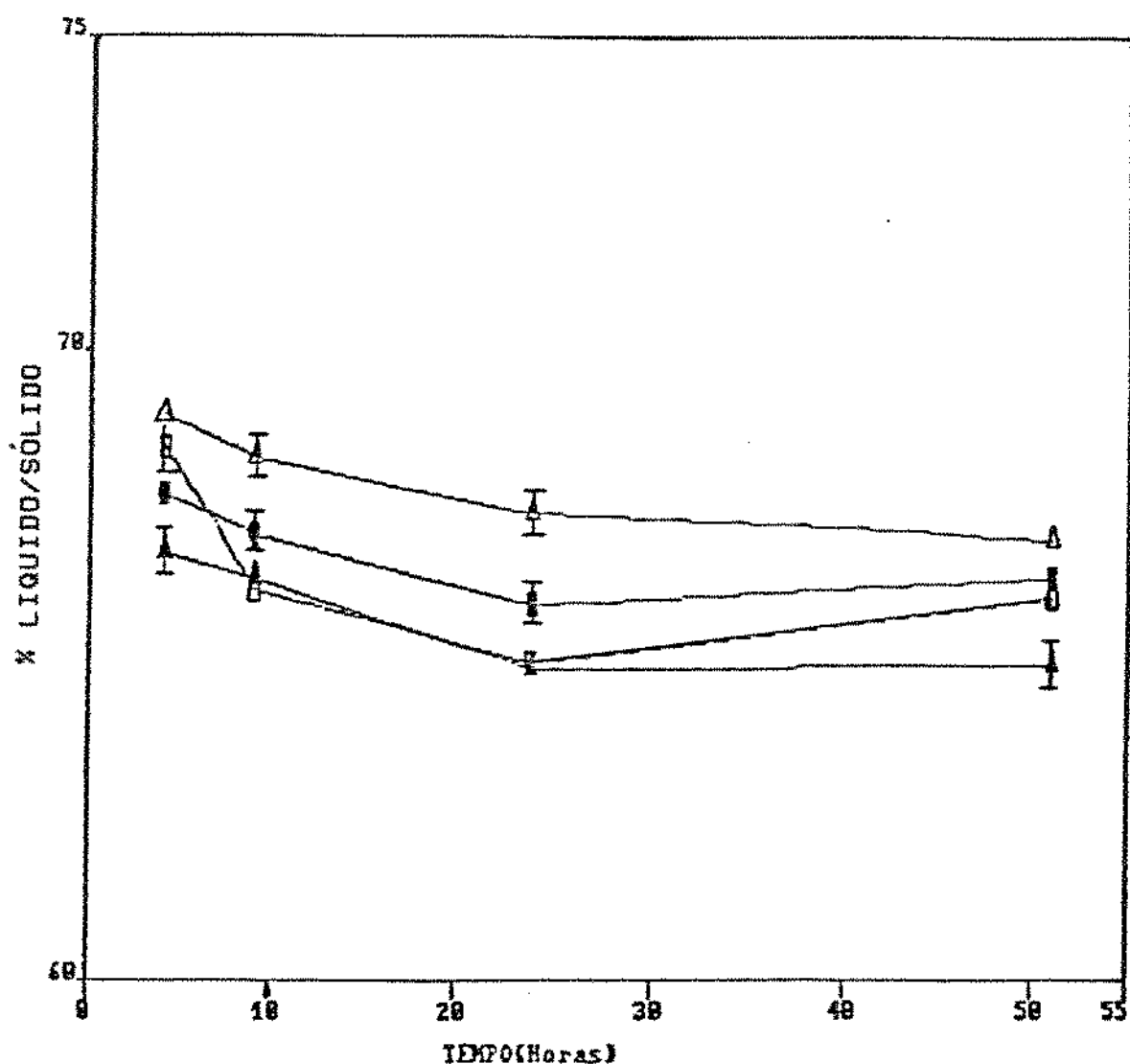
Δ amido + glúten (7,0%); ▲ amido + glúten (14,0%);
 □ amido + glúten (21,0%); ■ amido + glúten (28,0%)

Figura 5 - Efeito do tempo de leitura na relação líquido/sólido nas amostras do sistema amido + glúten + água após gelatinização a 130,0°C. durante 240,0 segundos. (As barras representam os desvios das medidas)



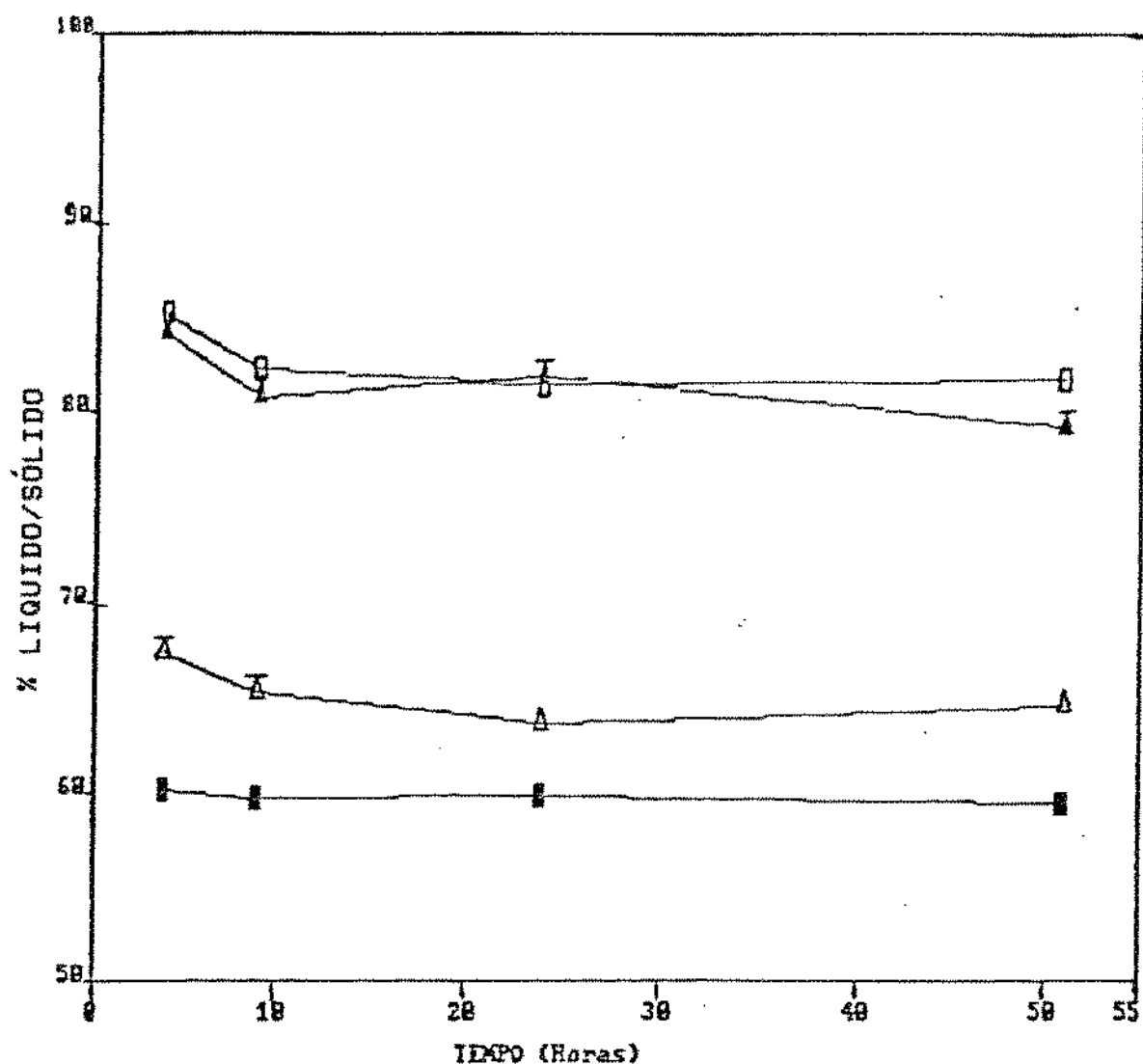
Δ amido + sacarose (10,0%); ▲ amido + sacarose (20,0%);
 □ amido + sacarose (30,0%); ■ amido + sacarose (40,0%)

Figura 6 - Efeito do tempo de leitura na relação líquido/sólido
 nas amostras do sistema amido + sacarose + água após
 gelatinização a 130,0°C durante 240,0 segundos. (As
 barras representam os desvios das medidas)



Δ amido+ácido esteárico (5,0%); ▲ amido+ácido esteárico (10,0%);
 ◻ amido+ácido esteárico (15,0%); ■ amido + ácido esteárico (20,0%)

Figura 7 - Efeito do tempo de leitura na relação líquido/sólido nas amostras do sistema amido + ácido esteárico + água após gelatinização a 130,0°C durante 240,0 segundos. (As barras representam os desvios das medidas).



Δ amido + NaF (0,43 N); ▲ amido + NaCl (0,43 N);
 □ amido + NaSCN (0,43 N); ■ amido + Na₂SO₄ (0,43 N)

Figura 8 - Efeito do tempo de leitura na relação líquido/sólido nas amostras do sistema amido + sais (0,43 N) + água (55,0%) após gelatinização com NaF, NaCl, NaSCN, Na₂SO₄, a 130,0°C durante 240,0 segundos.

sentaram valores máximos ou próximos do máximo em termos de relação líquido/sólido. Nessas figuras pode-se também notar que em todos os sistemas ocorreram pequenas variações na relação líquido/sólido. A análise de variância dos resultados obtidos, mostrou que ao se comparar a medida da relação líquido/sólido tomada 4,0 horas após o tratamento térmico, com as medidas tomadas nos demais tempos de leitura, não foram significativamente diferentes ao nível de 5,0%, exceto para os sistemas contendo sais, conforme pode ser visto na tabela 11. Nos sistemas contendo sais, os valores da relação líquido/sólido com o tempo de gelatinização começaram a ser significativos após 9,0 horas do término da gelatinização, provavelmente em virtude da retrogradação.

Esses resultados nos levaram a fixar o tempo de tomada de leitura da relação líquido/sólido, em todas as amostras de todos os sistemas, num tempo máximo de até 2,0 horas após o tratamento térmico.

5. Comparação do índice de liquefação relativo (ILR) com o grau de gelatinização

A tabela 12, apresenta a comparação dos resultados obtidos para o Índice de Liquefação Relativo (ILR) e o Grau de Gelatinização de amostras tratadas à 130,0°C nos tempos especificados na tabela.

Nos vários sistemas estudados, exceto no sistema contendo amido com 35,0% de umidade, foram encontrados correlações acima de 0,90

Tabela 11 - Interação entre as médias das medidas da relação líquido/sólido de sistemas contendo amido + sais + água tomadas à 4,0; 9,0; 24,0 e 51,0 horas após 240,0 segundos de tratamento térmico à 130,0°C

Sistema	Tempo ⁽¹⁾ (h)	L/S ⁽²⁾ (%)
1. Amido + NaF (0,43N) + Água (55,0%)	4,0	67,35 ^a
	9,0	66,31 ^a
	24,0	63,70 ^b
	51,0	64,63 ^c
2. Amido + NaCl (0,43N) + Água (55,0%)	4,0	84,12 ^a
	9,0	83,72 ^a
	24,0	81,95 ^b
	51,0	79,31 ^c
3. Amido + NaSCN (0,43N) + Água (55,0%)	4,0	85,10 ^a
	9,0	85,21 ^a
	24,0	81,43 ^b
	51,0	81,80 ^c

(1) Tempo de tomada de leitura da relação líquido/sólido após o tratamento térmico

(2) Não existe diferença significativa entre os valores com a mesma letra a nível de 5,0%

Tabela 12 - Correlação entre o índice de liquefação relativo e o grau de gelatinização de amostras contendo amido - água - outros componentes tratados a 130,0°C.

Sistema	Umidade (%)	Tempo de tratamento (s)	Índice de liquefação relativo (medido pelo método RMN)	% de Gelatinização (medida pelo método de Chiang & Johnson)	Coefficiente de correlação r (*)
1. amido + água	35,0	120	10,21±0,36	10,6±0,3	0,5319
		135	11,41±0,44	12,2±1,4	
		150	10,33±0,54	13,5±1,3	
		165	18,00±0,79	14,0±1,7	
		180	12,00±0,50	14,1±2,4	
2. amido + água	65,0	105	50,47±0,76	51,7±3,4	0,9997
		120	93,81±2,11	96,4±0,4	
		135	89,11±2,67	92,4±1,6	
		150	96,63±2,31	100,0±0,3	
		180	94,52±1,16	98,5±1,3	
3. amido + glúten (7%)	45,0	75	1,57±0,02	9,3±0,4	0,9873
		105	22,66±0,78	40,5±1,3	
		120	36,19±1,24	81,6±1,1	
		165	39,37±1,18	85,4±1,3	
		180	38,37±0,92	85,2±0,8	
4. amido + glúten (28%)	45,0	90	0,58±0,01	3,4±0,5	0,9658
		105	1,67±0,14	25,4±0,6	
		120	12,97±0,45	58,1±0,8	
		135	21,00±0,29	77,0±1,0	
		180	27,99±1,01	32,1±1,4	
5. amido + saca-rose (10%)	55,0	105	52,41±1,90	61,9±1,3	0,9893
		135	66,63±2,40	72,4±1,2	
		165	80,39±1,31	88,1±1,2	
		180	74,82±2,72	80,3±2,0	
		210	80,07±1,89	89,6±2,0	
6. amido + saca-rose (40%)	55,0	120	0,00±0,00	5,0±0,3	0,9990
		135	0,00±0,00	6,5±0,6	
		150	2,59±0,10	7,1±0,5	
		165	53,51±1,28	56,0±3,3	
		180	60,76±1,41	66,4±0,9	
7. amido + ácido esteárico (5%)	55,0	105	35,17±0,11	38,4±1,2	0,9616
		120	42,72±0,20	45,3±1,6	
		150	43,00±0,43	48,9±1,1	
		165	46,98±0,71	50,7±1,8	
		195	50,01±0,15	52,1±1,8	

8. amido + ácido esteárico (20%)	55,0	105	$2,10 \pm 0,02$	$4,1 \pm 0,5$	0,9825
		120	$32,77 \pm 0,30$	$33,7 \pm 1,7$	
		150	$32,55 \pm 0,35$	$38,9 \pm 2,6$	
		195	$33,39 \pm 1,03$	$39,4 \pm 1,8$	
		210	$32,13 \pm 0,43$	$40,6 \pm 3,0$	
9. amido + NaCl (0,43 N)	55,0	135	$32,05 \pm 0,32$	$38,7 \pm 1,3$	0,9473
		150	$50,26 \pm 0,56$	$57,6 \pm 2,2$	
		165	$51,26 \pm 0,65$	$59,8 \pm 1,9$	
		180	$52,40 \pm 0,68$	$60,2 \pm 2,3$	
		210	$53,50 \pm 1,29$	$70,9 \pm 2,4$	
10. amido + NaF (0,43 N)	55,0	105	$0,00 \pm 0,00$	$3,0 \pm 0,2$	0,9975
		120	$14,25 \pm 0,22$	$16,3 \pm 0,7$	
		135	$32,43 \pm 0,82$	$40,9 \pm 2,2$	
		150	$36,74 \pm 0,56$	$49,1 \pm 0,9$	
		180	$51,56 \pm 0,78$	$54,0 \pm 0,8$	
11. amido + NaSCN (0,43 N)	55,0	90	$30,75 \pm 0,51$	$35,6 \pm 1,5$	0,9757
		105	$39,58 \pm 0,66$	$42,3 \pm 1,6$	
		120	$55,06 \pm 0,78$	$71,0 \pm 1,1$	
		150	$54,69 \pm 0,65$	$73,8 \pm 1,7$	
		180	$55,00 \pm 1,38$	$79,4 \pm 1,0$	
12. amido + Na ₂ SO ₄ (0,43 N)	55,0	135	$0,00 \pm 0,00$	$3,0 \pm 1,0$	0,9971
		150	$18,99 \pm 0,42$	$23,5 \pm 1,1$	
		180	$39,98 \pm 0,38$	$40,2 \pm 1,2$	
		210	$34,00 \pm 0,42$	$39,1 \pm 1,1$	
		225	$42,00 \pm 0,51$	$52,4 \pm 1,5$	

(*) Intervalo de confiança = 95,0%

entre o ILR e o Grau de Gelatinização. É possível que a baixa correlação encontrada para o sistema contendo amido com 35,0% de umidade seja decorrente da limitação de água para a ocorrência da gelatinização.

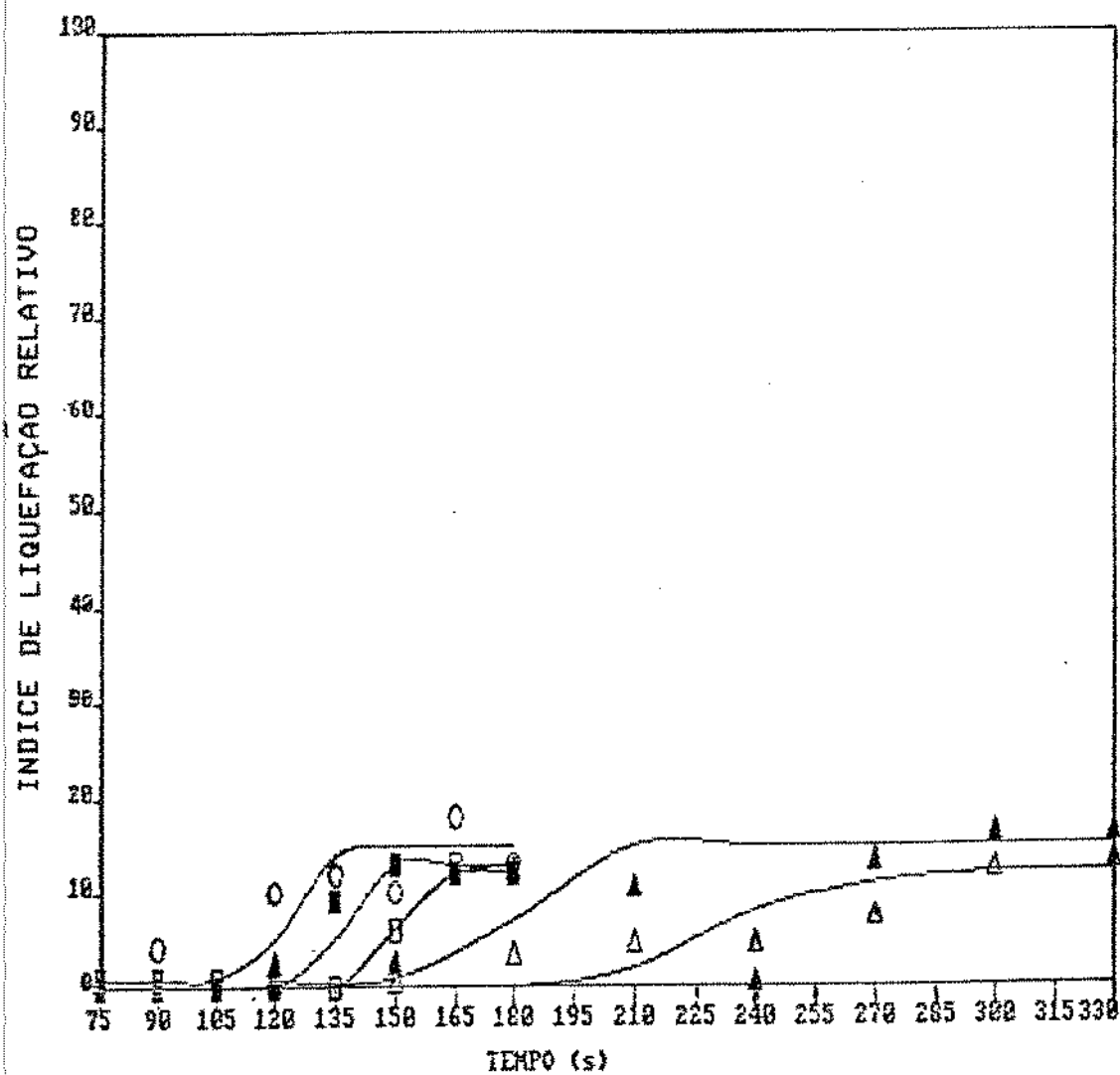
Esses resultados mostraram ser possível utilizar o Índice de Liquefação Relativo como medida da porcentagem de gelatinização.

6. Cinética de gelatinização do amido

6.1. Sistema amido-água

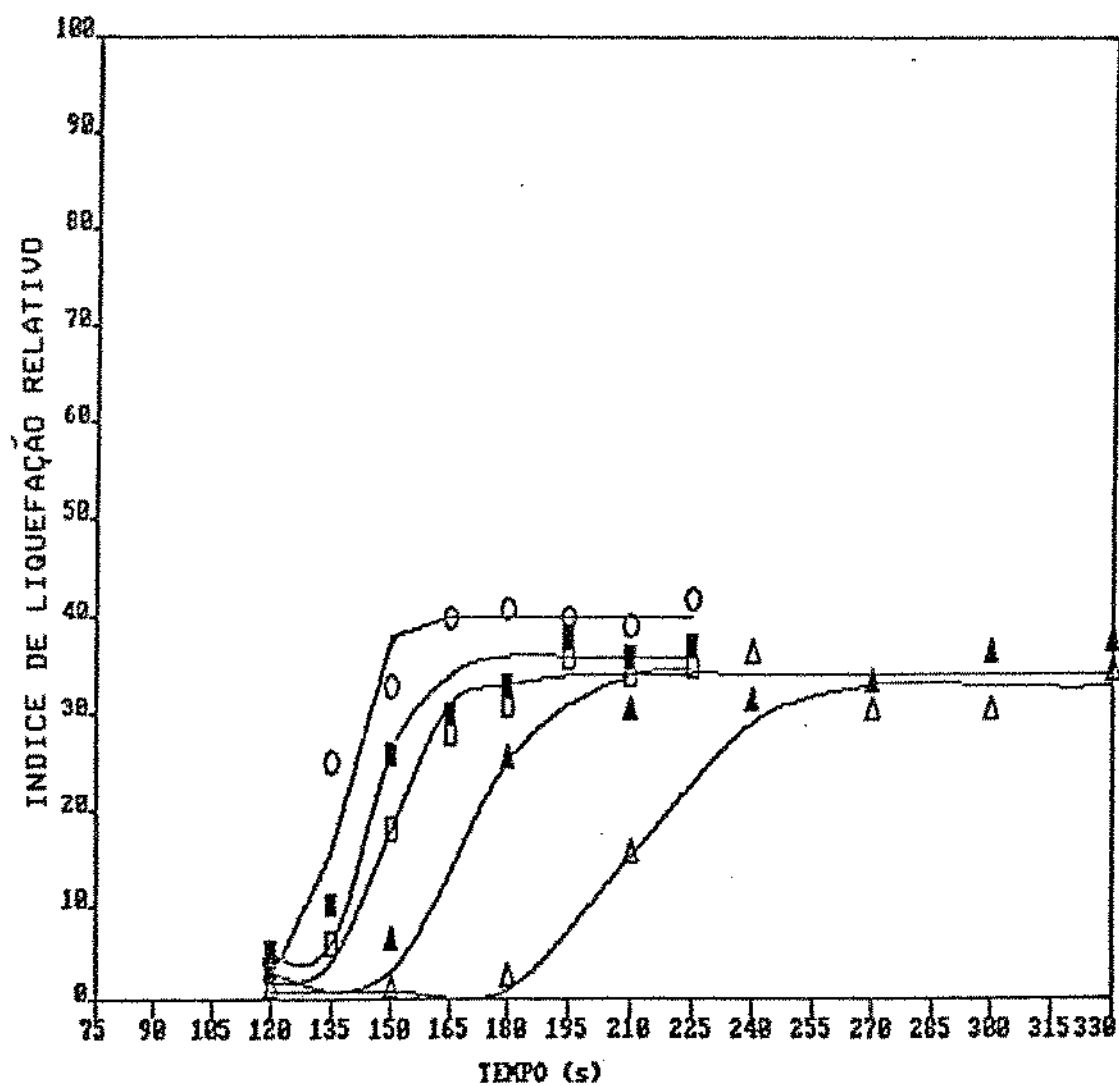
As figuras de 9 a 12 mostram a influência do teor de umidade do sistema amido-água com 35,0; 45,0; 55,0 e 65,0% de água no Índice de Liquefação Relativo, em vários tempos de tratamento térmico nas temperaturas de 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C.

A cada temperatura, em cada nível de umidade desses sistemas, após ser atingido um determinado tempo, os Índices de Liquefação Relativos atingiram um patamar, cujos valores aumentaram com a temperatura de tratamento térmico e com o teor de umidade dos sistemas. Para o sistema amido-água (65,0%) por exemplo, os valores dos patamares foram: 81,0% para 80,0°C; 85,0% para 90,0°C; 91,0% para 110,0°C; 95,0% para 120,0°C e 97,0% para 130,0°C.



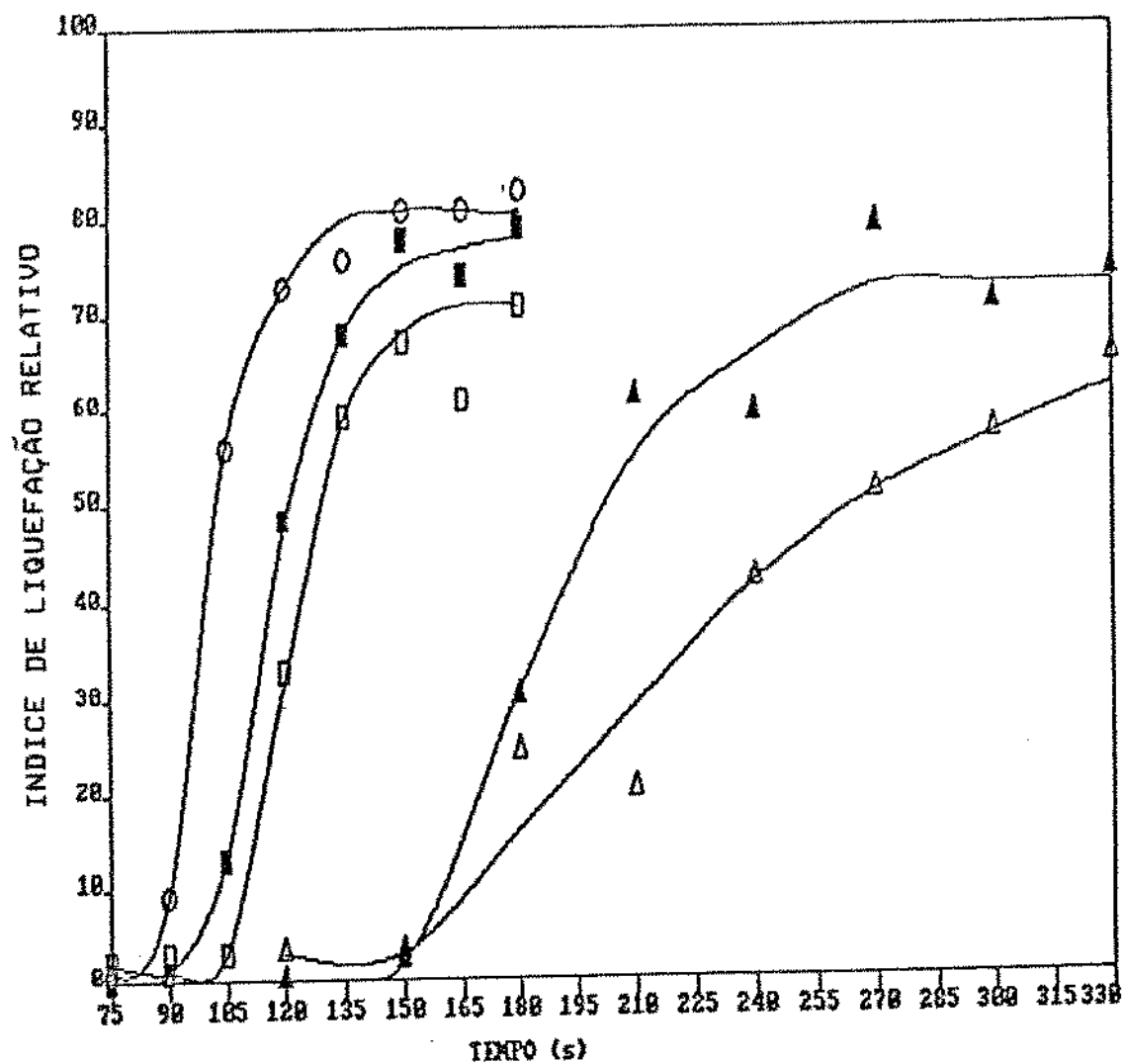
Δ 80,0°C; ▲ 90,0°C; ◻ 110,0°C; ■ 120,0°C; ○ 130,0°C

Figura 9 - Cinética de gelatinização do sistema amido + água (35,0%) tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C



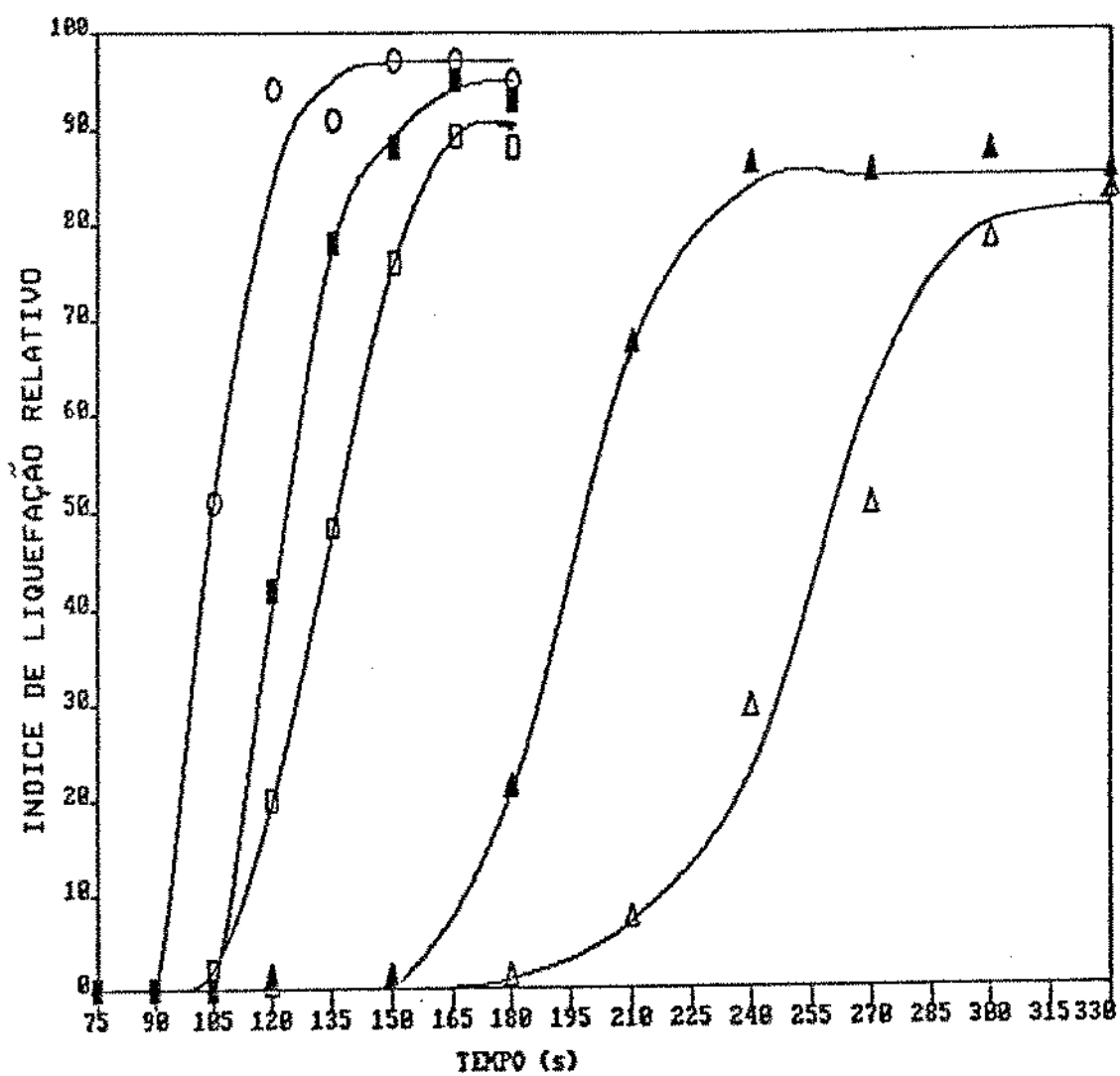
Δ 80,0°C; ▲ 90,0°C; ◻ 110,0°C; ■ 120,0°C; ○ 130,0°C

Figura 10 - Cinética de gelatinização do sistema amido + água (45,0%) tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C



Δ 80,0°C; ▲ 90,0°C; ◻ 110,0°C; ■ 120,0°C; ○ 130,0°C

Figura 11 - Cinética de gelatinização do sistema amido + água (55,0%) tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C



Δ 80,0°C; ▲ 90,0°C; ◻ 110,0°C; ■ 120,0°C; ○ 130,0°C

Figura 12 - Cinética de gelatinização do sistema amido + água (65,0%) tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C

Nossos resultados estão em desacordo com BAKSHI & SINGH (1980); esses autores mostraram que na parboilização do arroz, num nível de encharcamento do grão de 45,0% de umidade, o grau de gelatinização máxima foi o mesmo independente da temperatura (entre 50,0 e 120,0°C).

A formação de patamares de gelatinização em função da temperatura pode ser observada, por outro lado, nos resultados de BIRCH & PRIESTLEY (1973); KUBOTA et alii (1979) e WIRAKARTAKUSUMAH (1981). Entre esses autores, apenas WIRAKARTAKUSUMAH (1981) relata a existência desses patamares, sem contudo apresentar uma explicação para o fenômeno. De fato, WIRAKARTAKUSUMAH (1980) estudando a cinética de gelatinização do amido de arroz num sistema amido-água com aproximadamente 91,0% de umidade, observou que o tratamento térmico desse sistema, em quatro temperaturas distintas, não conseguiu gelatinizar o amido além de um patamar específico para cada temperatura. Nas temperaturas de ensaio de 70,0 e 73,0°C, mesmo deixando esse sistema durante três horas sob aquecimento, os graus de gelatinização não ultrapassaram a 50,0% e 90,0%, respectivamente.

Talvez possamos explicar a formação dos patamares, através da difusão de água para o grânulo regulada pela atividade de água.

Inicialmente, durante a fase "lag" de aquecimento, a difusão de água para o interior do grânulo não seria significativa. Com o ini-

cio da gelatinização, a difusão seria incrementada até atingir um valor limite e constante, resultando num patamar de gelatinização, dependente da atividade aquosa, do tempo de aquecimento e da temperatura do sistema.

A gelatinização ocorre, quando se faz a distribuição de água entre os sítios de hidratação do grânulo entre as zonas de mais fácil acesso (amorfos) e as zonas de mais difícil acesso (cristalinas). Para um determinado teor de umidade essa distribuição parece ser feita em patamares em função da temperatura. E uma vez distribuída toda a água disponível do sistema, o valor do patamar parece não mais crescer quando a temperatura ultrapassa a um valor limite. Isso pareceu bem evidente no sistema amido-água (35,0%), onde todos os valores dos patamares, tenderam praticamente para um mesmo valor, independente da temperatura. Assim sendo, para temperaturas maiores que a temperatura limite, apenas haverá um aumento na velocidade de gelatinização. Nos quatro níveis de umidade estudados, a temperatura limite, acima da qual não mais ocorre aumento de patamar, não foi atingida, com exceção do sistema com 35,0% de umidade, onde essa temperatura limite parece ter sido atingida a 90,0°C.

O quadro 1 apresenta as constantes de velocidade do sistema amido-água com as suas respectivas energias de ativação e a figura 13 a variação da energia de ativação desses sistemas em função do teor de umidade. Os valores da energia de ativação para 35,0; 45,0; 55,0 e 65,0% de umidade foram respectivamente: 12,05; 6,79; 8,59 e 8,97 kcal/mol.

Entre 35,0% (12,05 kcal/mol) e 45,0% (6,79 kcal/mol) de umidade, o sistema amido-água comportou-se de acordo com uma de nossas hipóteses, de que um aumento no teor de água desses sistemas, iria facilitar a gelatinização abaixando a energia necessária para que ela ocorresse. Porém aumentos no teor de água acima de 45,0% fizeram crescer a energia de ativação.

A energia de ativação mínima observada para uma determinada umidade (45,0%) sugere que nesse nível de umidade, existiria outro tipo de energia além da energia térmica, que contribuiria para a gelatinização. É possível que a saturação dos sítios hidratáveis das zonas amorfas provoquem um aumento de volume no grânulo. Esse aumento de volume, exerceria assim, uma tensão nas zonas cristalinas, provocando sua ruptura e conseqüentemente, diminuiria a energia térmica necessária à gelatinização. À luz dos resultados obtidos, isso significa que a 45,0% de umidade, os sítios hidratáveis das zonas amorfas, estariam saturados e o aumento de volume resultante dessa hidratação do grânulo, contribuiria para a ruptura das

Quadro 1 - Constantes de velocidade e as energias de ativação do sistema amido/água com quatro níveis de umidade

H ₂ O (%)	Temperatura (°C)	k (min ⁻¹)	Equação de regressão	r ²	ΔEa (kcal/mol)
35,0	80,0	0,0041	$\ln k = 11,73 - 6,06(1/T)$	0,98	12,05
	90,0	0,0074			
	110,0	0,0200			
	120,0	0,0220			
	130,0	0,0260			
45,0	80,0	0,0169	$\ln k = 5,68 - 3,42(1/T)$	0,98	6,79
	90,0	0,0283			
	110,0	0,0393			
	120,0	0,0464			
	130,0	0,0637			
55,0	80,0	0,0067	$\ln k = 9,44 - 4,32(1/T)$	0,96	8,59
	90,0	0,0075			
	110,0	0,0160			
	120,0	0,0206			
	130,0	0,0304			
65,0	80,0	0,0085	$\ln k = 10,40 - 4,51(1/T)$	0,99	8,97
	90,0	0,0149			
	110,0	0,0266			
	120,0	0,0340			
	130,0	0,0436			

k = constante de velocidade;

ΔEa = energia de ativação;

T = temperatura (°K)

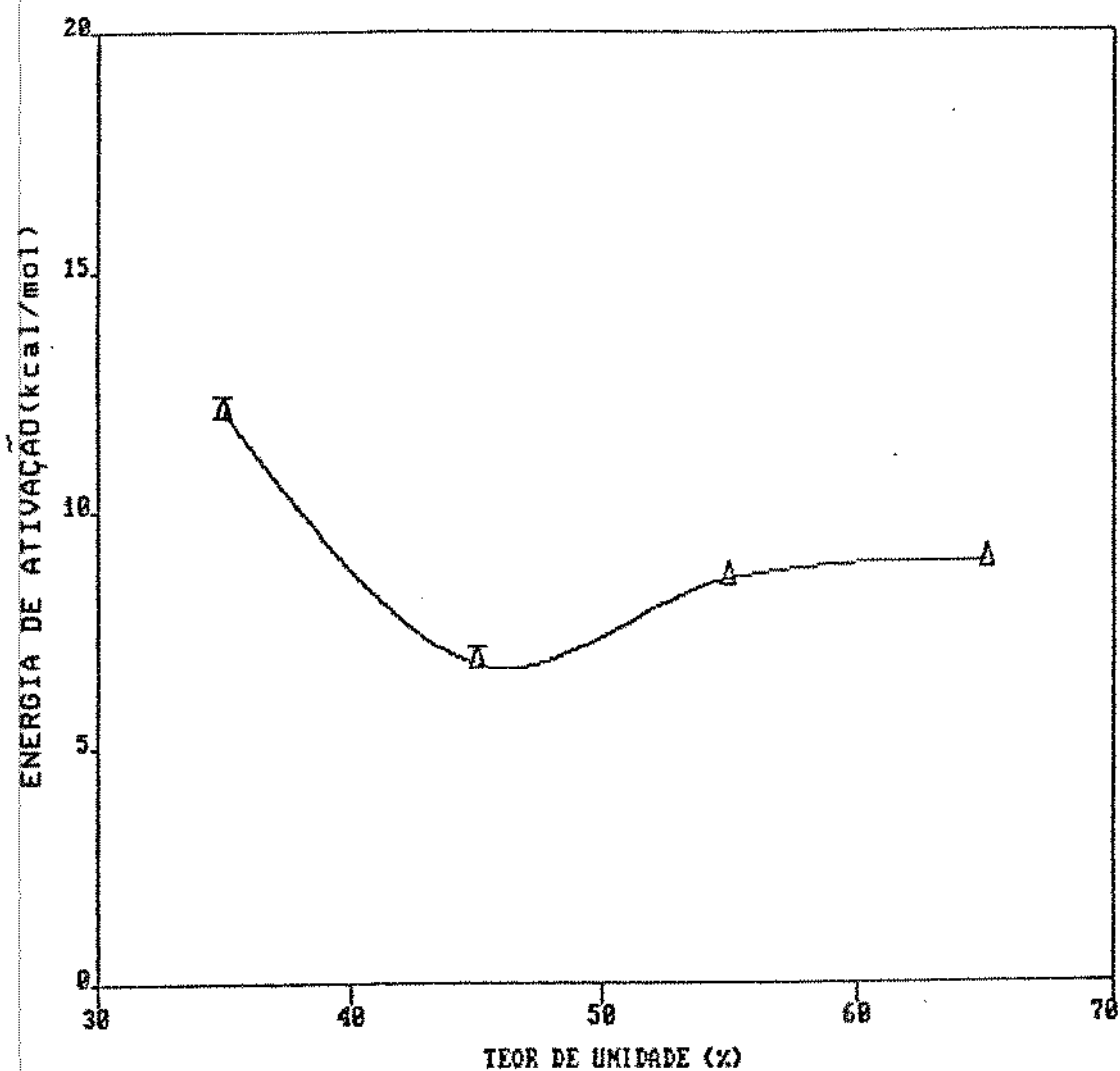


Figura 13 - Variação da energia de ativação do sistema amido/água com o teor de umidade.

pontes de hidrogênio que mantém as zonas cristalinas. Consequentemente, a energia térmica necessária para gelatinizar o grânulo nesse nível de umidade seria mínima. A 35,0% de umidade, por outro lado, a energia térmica para ocorrência da gelatinização seria maior que para 45,0% pois a tensão mecânica resultante do aumento de volume do grânulo, não seria suficiente para desestabilizar as pontes de hidrogênio que mantém unida sua estrutura.

Para umidades acima de 45,0% seria necessário, além da energia mínima observada, uma energia para hidratação dos sítios liberados pela quebra das pontes de hidrogênio nas zonas cristalinas, fazendo com que a energia de ativação aumente. Esta proposição é ilustrada na figura 14.

A semelhança nos valores das energias de ativação encontradas a 55,0 e 65,0% de água, sugerem que a 55,0% o grânulo possui o teor de água mínimo para ocorrer uma completa gelatinização do amido de trigo. COLLINSON & CHILTON (1974) e REID & CHAROENREIN (1985) encontraram teores de água mínimos para a completa gelatinização dos amidos de batata e milho da ordem de 58,0% e 60,0%, respectivamente.

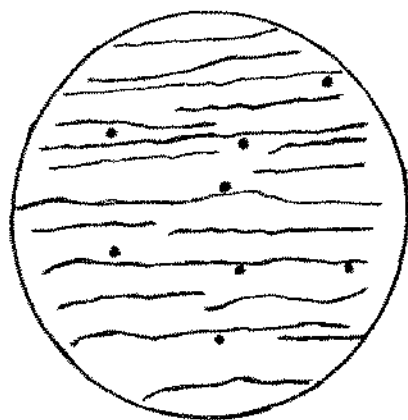
6.2 Sistema amido-glúten-água

As figuras 15 a 18 mostram a cinética de gelatinização dos sistemas amido-glúten-água com quatro teores de glúten (7,0; 14,0; 21,0 e 28,0%) a um teor de umidade de 45,0% nas temperaturas de

80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C.

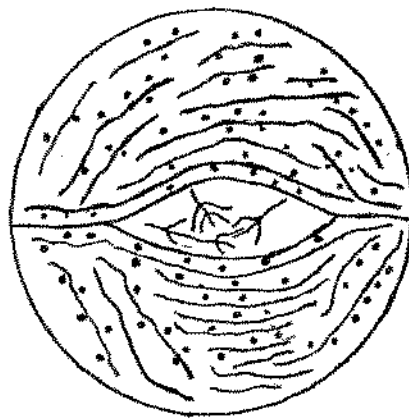
De modo semelhante ao sistema amido-água, após ter sido atingido um determinado tempo de tratamento térmico, os sistemas amido-glú-

grânulo de amido

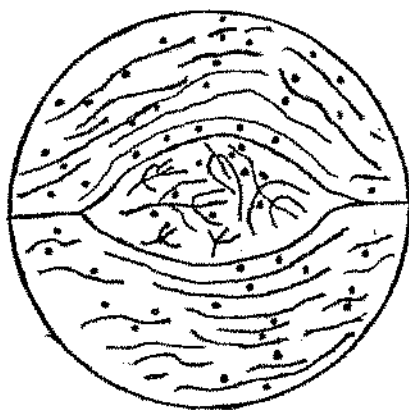


35.0% de umidade: a energia necessária à gelatinização seria utilizada na distribuição de água entre os sítios de hidratação das zonas de mais fácil acesso.

grânulo de amido



45.0% de umidade: o inchamento do grânulo com a saturação dos sítios de fácil acesso "rasgaria" o grânulo, diminuindo a energia necessária à gelatinização (energia de ativação).



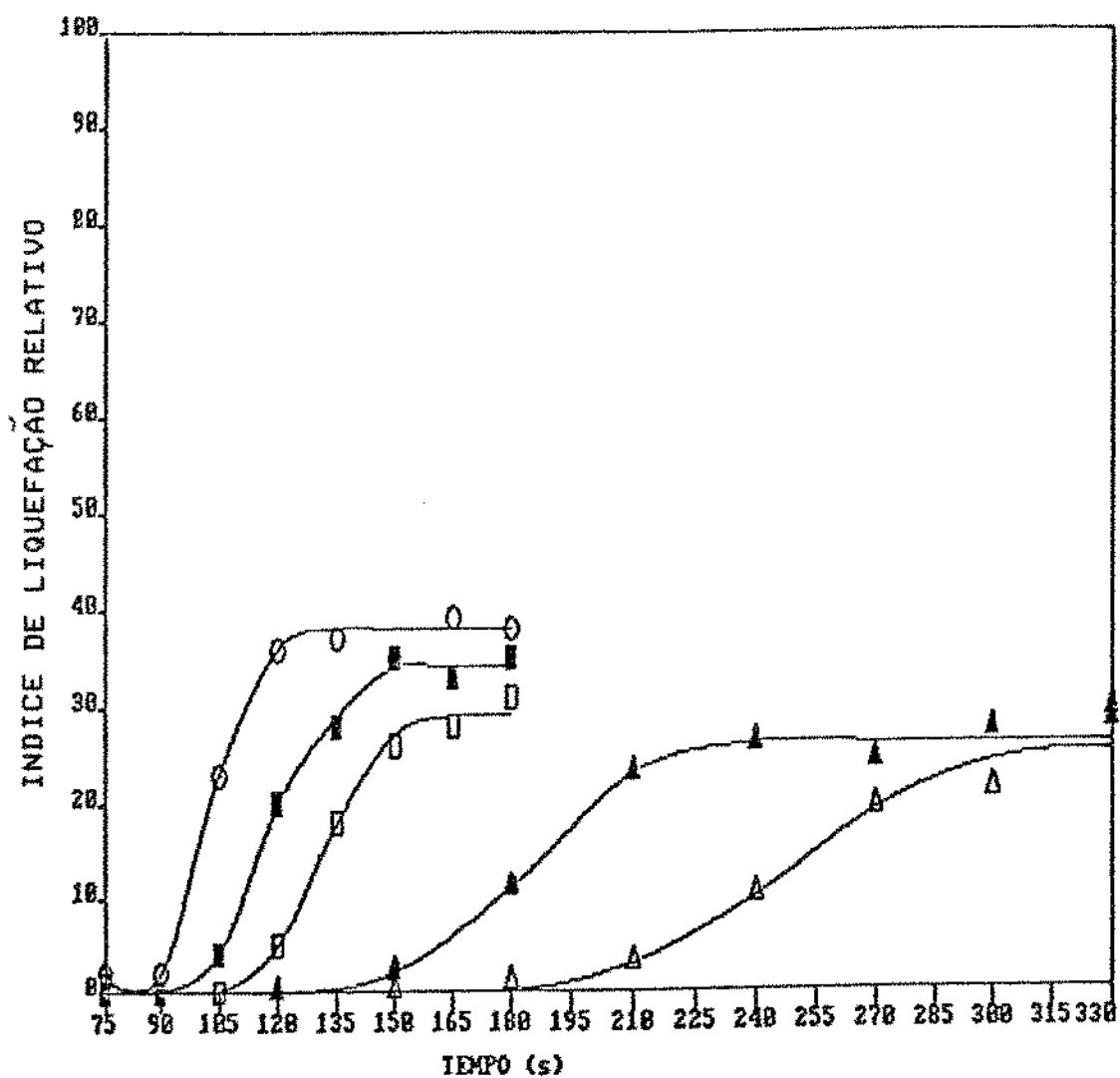
grânulo de amido

55.0% de umidade: a energia para a gelatinização envolve, além da energia mínima observada à 45.0% de umidade, a necessária para hidratar os sítios disponíveis resultantes da quebra de pontes de hidrogênio das zonas cristalinas.



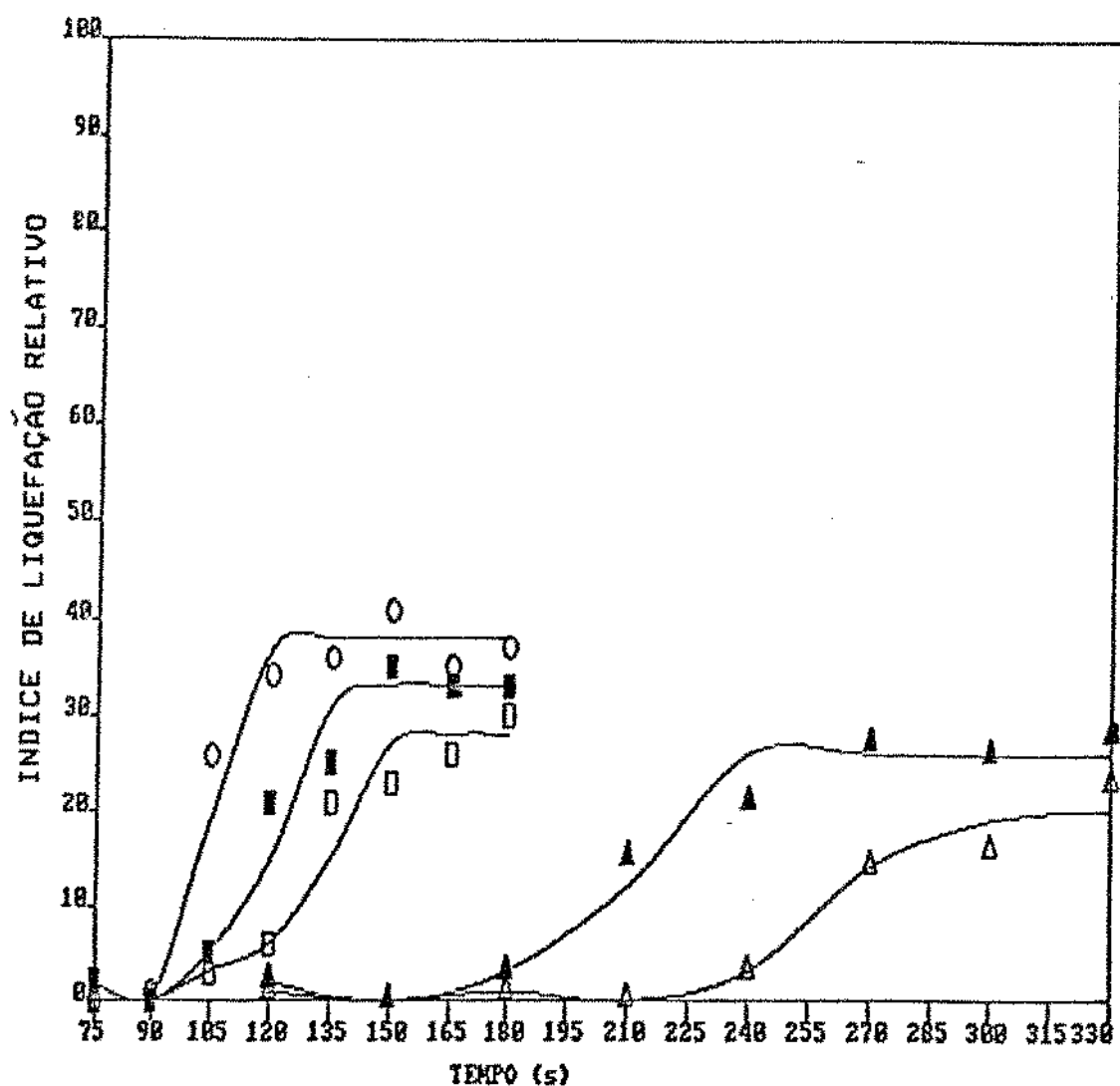
zonas cristalinas
zonas amorfas
• moléculas de água

Figura 14: Modelo proposto para explicar a variação da energia de ativação com o teor de umidade do sistema.



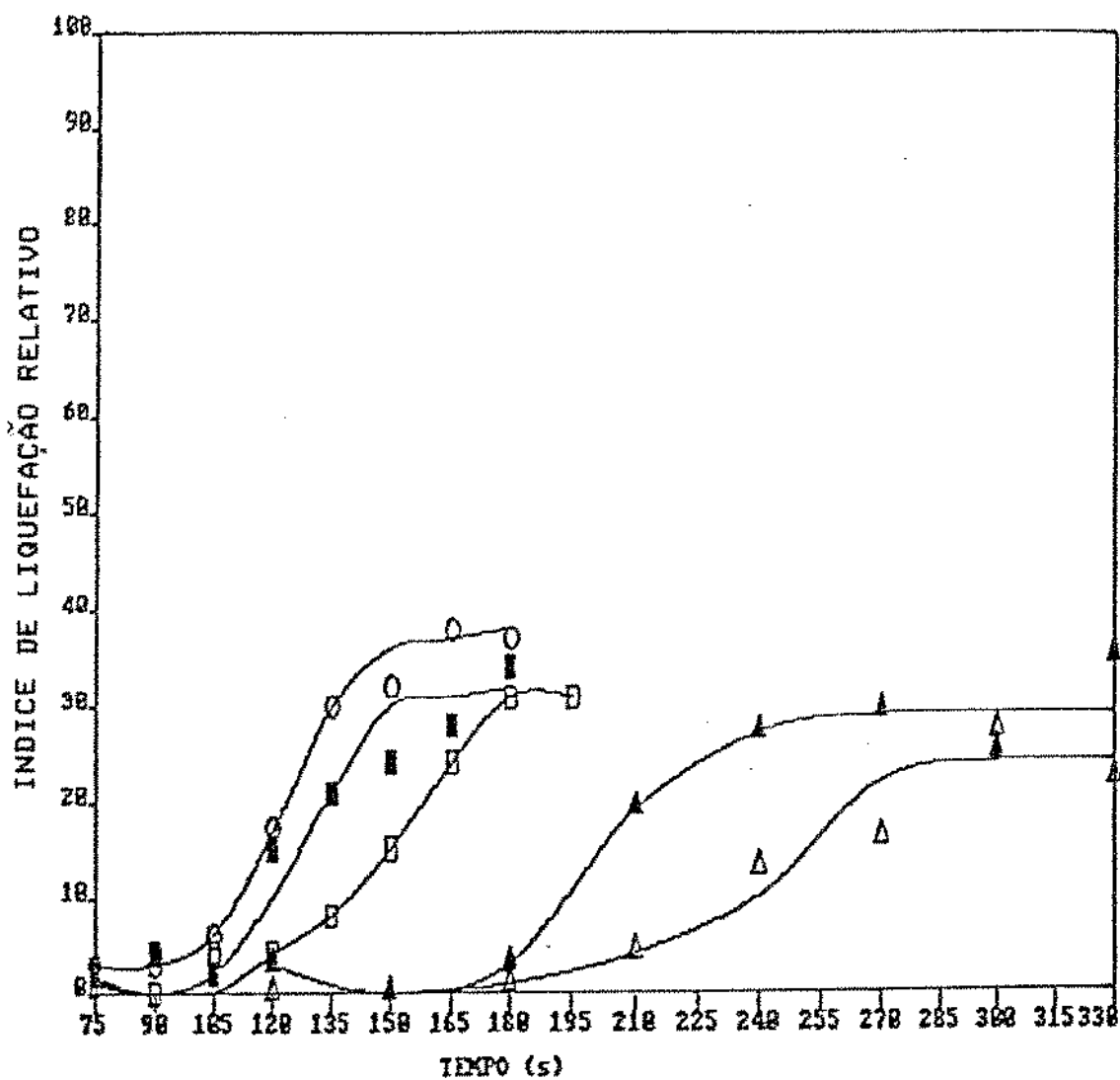
Δ 80,0°C; ▲ 90,0°C; ◻ 110,0°C; ■ 120,0°C; ○ 130,0°C

Figura 15 - Cinética de gelatinização do sistema amido + glúten (7,0%) + água (45,0%) tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C



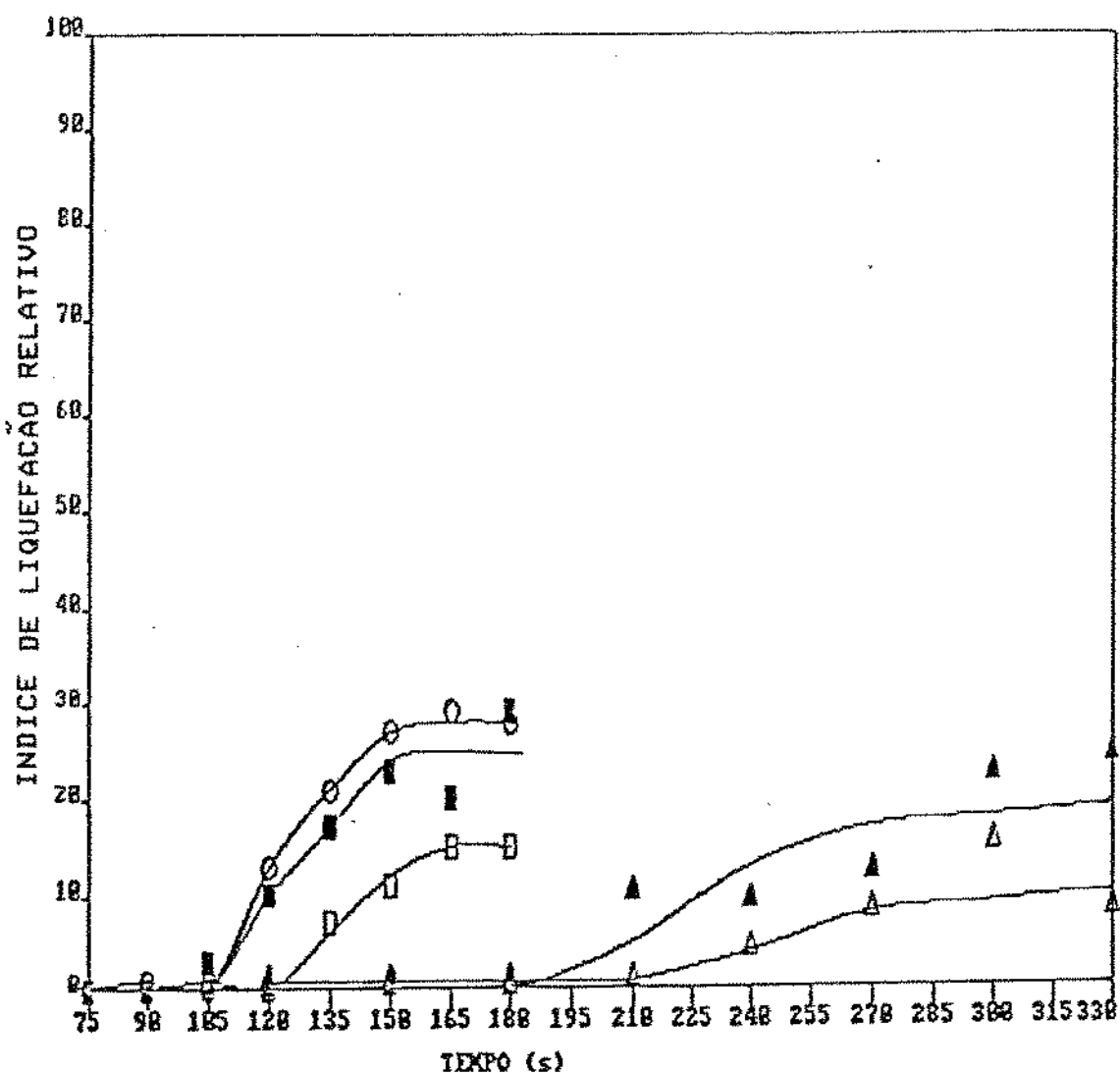
Δ 80,0°C; ▲ 90,0°C; □ 110,0°C; ■ 120,0°C; ○ 130,0°C

Figura 16 - Cinética de gelatinização do sistema amido + glúten (14,0%) + água (45,0%) tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C.



Δ 80,0°C; ▲ 90,0°C; □ 110,0°C; ■ 120,0°C; ○ 130,0°C

Figura 17 - Cinética de gelatinização do sistema amido + glúten (21,0%) + água (45,0%) tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C.



Δ 80,0°C; ▲ 90,0°C; ◻ 110,0°C; ■ 120,0°C; ○ 130,0°C

Figura 18 - Cinética de gelatinização do sistema amido + glúten (28,0%) + água (45,0%) tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C.

ten-água tenderam a atingir um patamar de gelatinização, cujos valores dependeram da temperatura de tratamento térmico e do teor de glúten da mistura. A tabela 13 mostra que os valores desses patamares, em todos os sistemas, nas cinco temperaturas de ensaio, diminuíram com o aumento de teor de glúten.

De modo análogo aos sistemas amido-água, a formação desses patamares pode ser explicada pela disponibilidade de água. Apesar do aquecimento provocar a desnaturação do glúten, ela é parcial, restando ainda no interior da rede protéica, bastante água de hidratação, causando uma redução na atividade aquosa do sistema e conseqüentemente uma redução nos níveis de gelatinização. Outra consequência desse fato, é a diminuição de todos os patamares em todas as temperaturas de ensaio com o aumento do teor de glúten. A redução dos níveis de gelatinização do amido com o aumento do teor de glúten, também foi verificada por ELIASSON (1983) ao estudar o efeito de glúten na gelatinização do amido de trigo por Calorimetria Diferencial de Varredura em sistemas contendo amido-glúten-água. Essa autora encontrou que um nível de substituição de 67,0% do amido pelo glúten podia inibir completamente a gelatinização.

Tabela 13 - Variação dos patamares de gelatinização para os sistemas amido-glúten-água, com o teor de glúten e com a temperatura de tratamento térmico

Temperatura (°C)	Teor de Glúten (%)	Valor do Patamar** (% L/s)
80,0	0*	32
	7,0	25
	14,0	20
	21,0	24
	28,0	11
90,0	0*	34
	7,0	26
	14,0	26
	21,0	29
	28,0	15
110,0	0*	34
	7,0	30
	14,0	29
	21,0	31
	28,0	19
120,0	0*	36
	7,0	35
	14,0	32
	21,0	31
	28,0	25
130,0	0*	40
	7,0	39
	14,0	39
	21,0	38
	28,0	29

(*) Os valores dos patamares correspondentes a zero por cento de glúten correspondem aos valores dos patamares do sistema amido-água (45,0%).

(**) Valores aproximados

A tabela 14 mostra os tempos correspondentes ao início da gelatinização dos sistemas amido-glúten-água. Esses dados mostraram que independente da temperatura de ensaio, o aumento do teor de glúten retardou o início da gelatinização. É possível que o retardamento do início da gelatinização seja também decorrente do decréscimo da disponibilidade de água para a gelatinização.

Pela análise das tabelas 13 e 14, podemos concluir que a presença de glúten, em sistemas contendo amido, tem um efeito tanto inibidor quanto retardador da gelatinização, e que ambos os efeitos passam a ser bastante acentuados no nível de adição de glúten de 28,0%.

Tabela 14 - Variação dos tempos do início da gelatinização dos sistemas amido-glúten-água, com o teor de glúten e com a temperatura de tratamento térmico.

Teor de glúten no sistema amido-água-glúten (%)	Início da gelatinização (s)				
	80,0	90,0	110,0	120,0	130,0
7,0	180,0	135,0	105,0	90,0	75,0
14,0	210,0	165,0	90,0	90,0	90,0
21,0	180,0	165,0	105,0	90,0	75,0
28,0	210,0	180,0	120,0	105,0	105,0

O quadro 2, apresenta as constantes de velocidade e as energias de ativação do sistema amido-glúten-água (45,0%) nos quatro níveis de adição de glúten e suas respectivas energias de ativação. A figura 19, mostra a variação de energia de ativação desses sistemas com o teor de glúten. Essas energias de ativação foram 11,22 kcal/mol (para 7,0%); 12,38 kcal/mol (para 14,0%); 10,75 kcal/mol (para 21,0%) e 13,95 kcal/mol (para 28,0%). Exceto para o teor de glúten de 21,0% houve um aumento da energia de ativação com o teor de glúten, à semelhança do que foi observado para teores de água menores do 55,0% no sistema amido-água.

6.3 Sistema amido-sacarose-água

As figuras 20 a 23 mostram a cinética de gelatinização dos sistemas amido-sacarose-água (55,0%) com quatro teores distintos de sacarose (10,0; 20,0; 30,0 e 40,0%) nas temperaturas de 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C.

A semelhança dos sistemas estudados anteriormente, pode-se notar que a partir de um determinado tempo de tratamento térmico, os Índices de Liquefação Relativos tenderam a se estabilizar em torno de um valor máximo dependente da temperatura e do teor de sacarose, conforme pode ser visto na tabela 15.

Quadro 2 - Constantes de velocidade e as energias de ativação do sistema amido-glúten (45,0% de umidade) com quatro teores de glúten

Glúten (%)	Temp. (°C)	k (min ⁻¹)	Equação de regressão	r ²	ΔEa (kcal/mol)
7,0	80,0	0,0107	$\ln k = 11,53 - 5,65(1/T)$	0,99	11,22
	90,0	0,0181			
	110,0	0,0439			
	120,0	0,0655			
	130,0	0,0706			
14,0	80,0	0,0076	$\ln k = 12,84 - 6,23(1/T)$	0,98	12,38
	90,0	0,0140			
	110,0	0,0412			
	120,0	0,0565			
	130,0	0,0599			
21,0	80,0	0,0099	$\ln k = 10,67 - 5,41(1/T)$	0,99	10,75
	90,0	0,0140			
	110,0	0,0363			
	120,0	0,0445			
	130,0	0,0632			
28,0	80,0	0,0041	$\ln k = 13,63 - 6,72(1/T)$	0,99	13,95
	90,0	0,0087			
	110,0	0,0193			
	120,0	0,0363			
	130,0	0,0424			

k = constante de velocidade;

ΔEa = energia de ativação;

T = temperatura (°K)

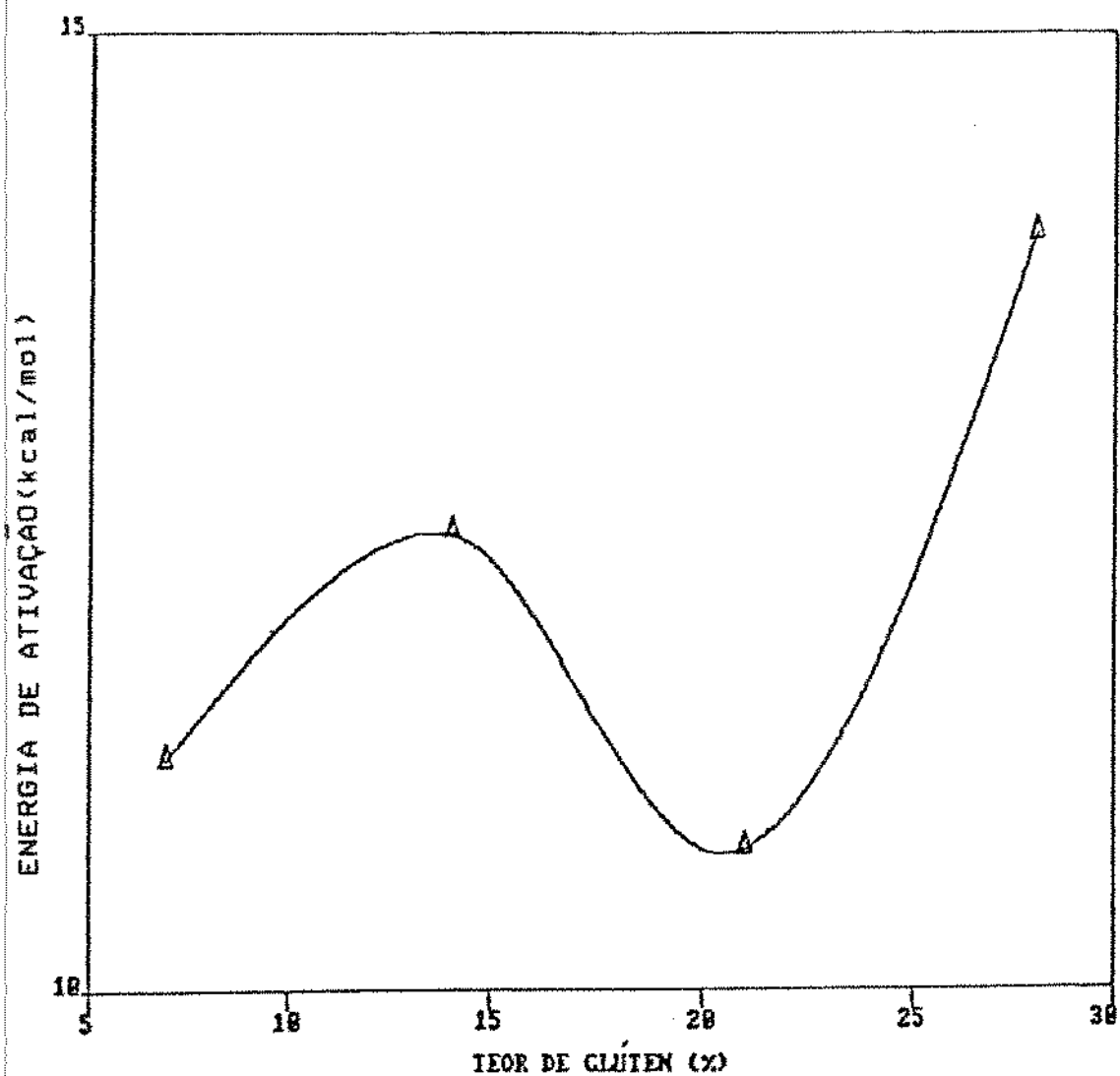
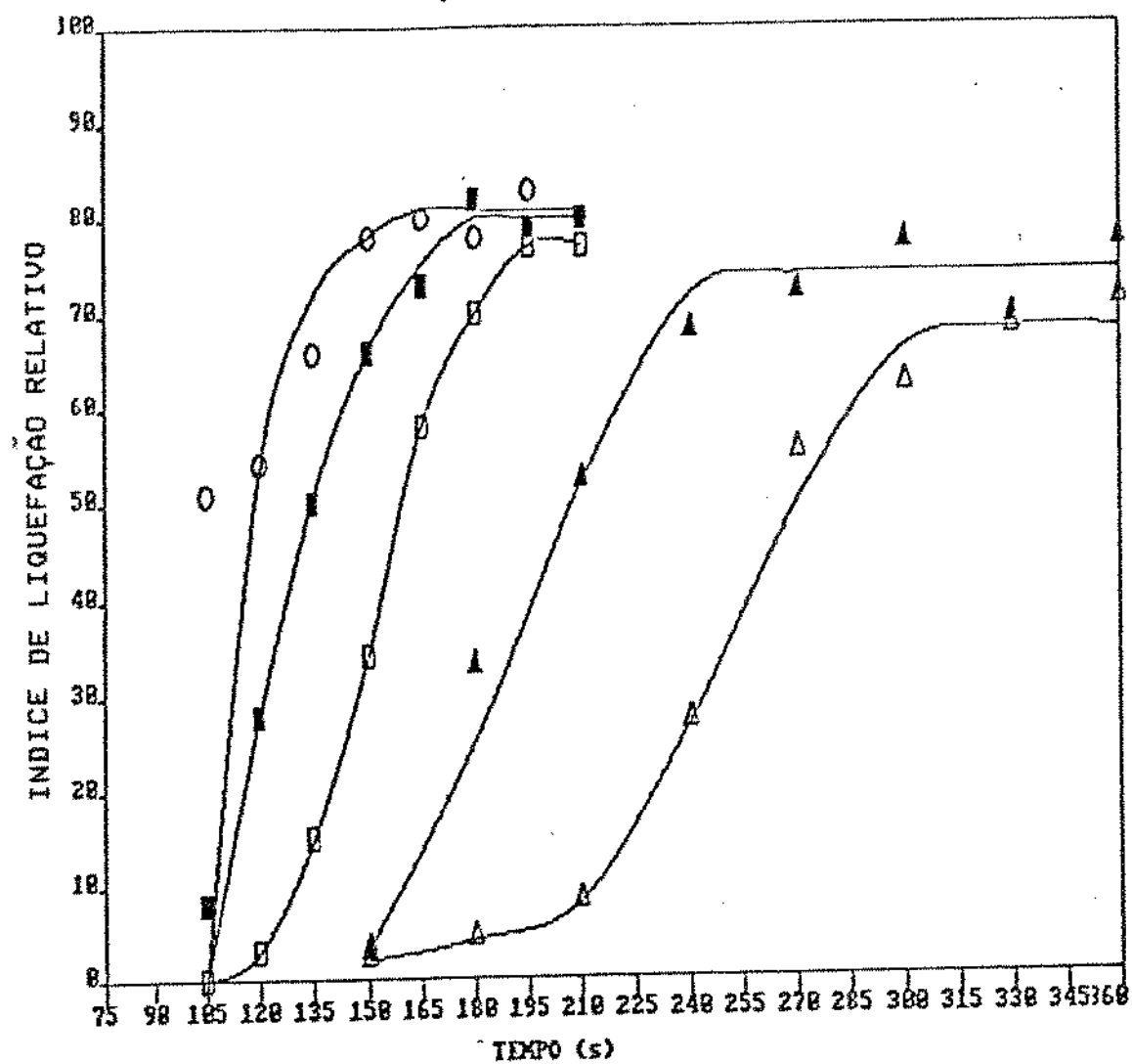
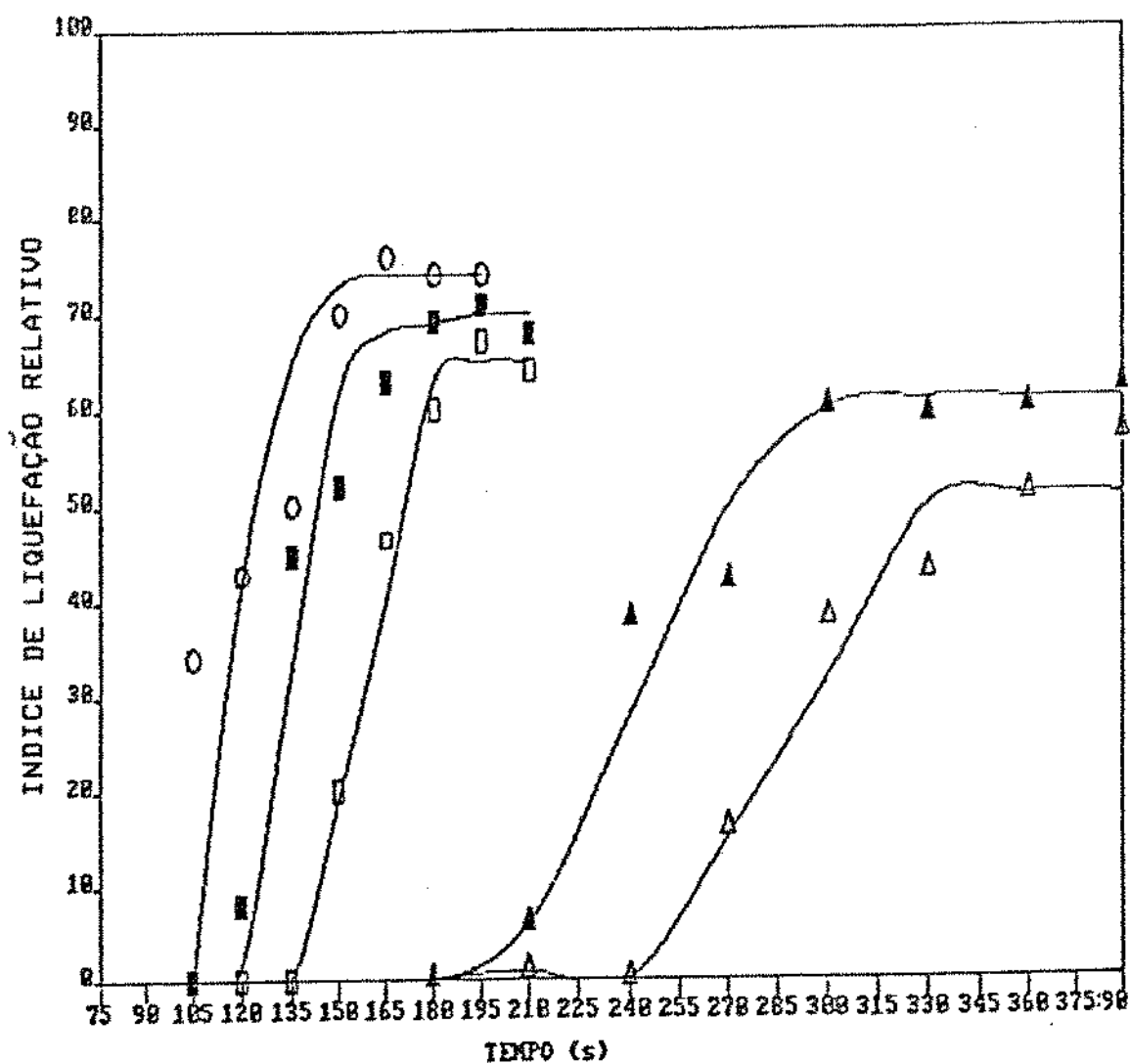


Figura 19 - Variação da energia de ativação do sistema amido/glúten/água com quatro teores de glúten a 45,0% de umidade.



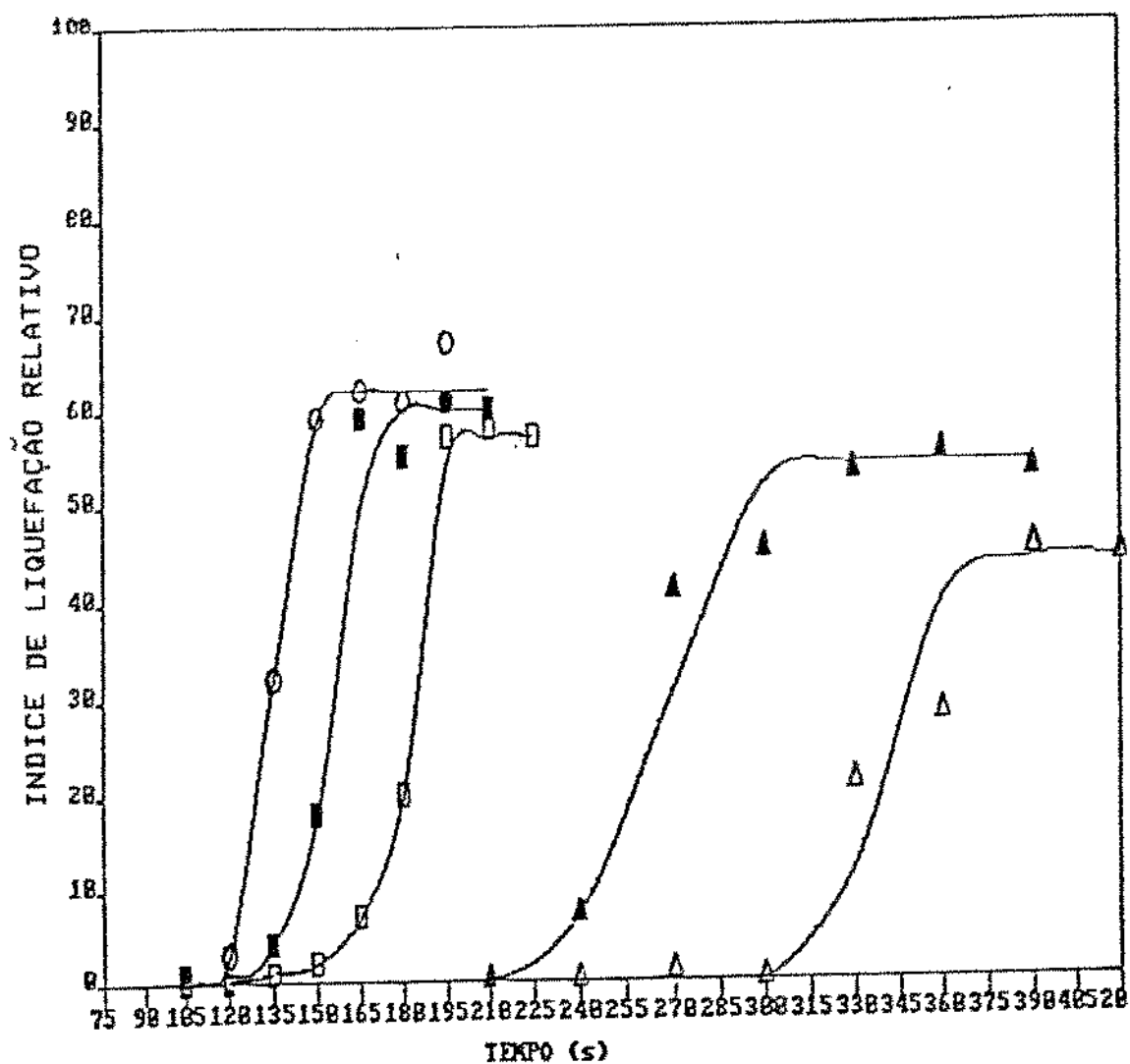
Δ 80,0°C; ▲ 90,0°C; ◻ 110,0°C; ■ 120,0°C; ○ 130,0°C

Figura 20 - Cinética de gelatinização do sistema amido + sacarose (10,0%) + água (55,0%) tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C.



Δ 80,0°C; ▲ 90,0°C; ◻ 110,0°C; ■ 120,0°C; ○ 130,0°C

Figura 21 - Cinética de gelatinização do sistema amido + sacarose (20,0%) + água (55,0%) tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C.



Δ 80,0°C; ▲ 90,0°C; ◻ 110,0°C; ■ 120,0°C; ○ 130,0°C

Figura 22 - Cinética de gelatinização do sistema amido + sacarose (30,0%) + água (55,0%) tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C.

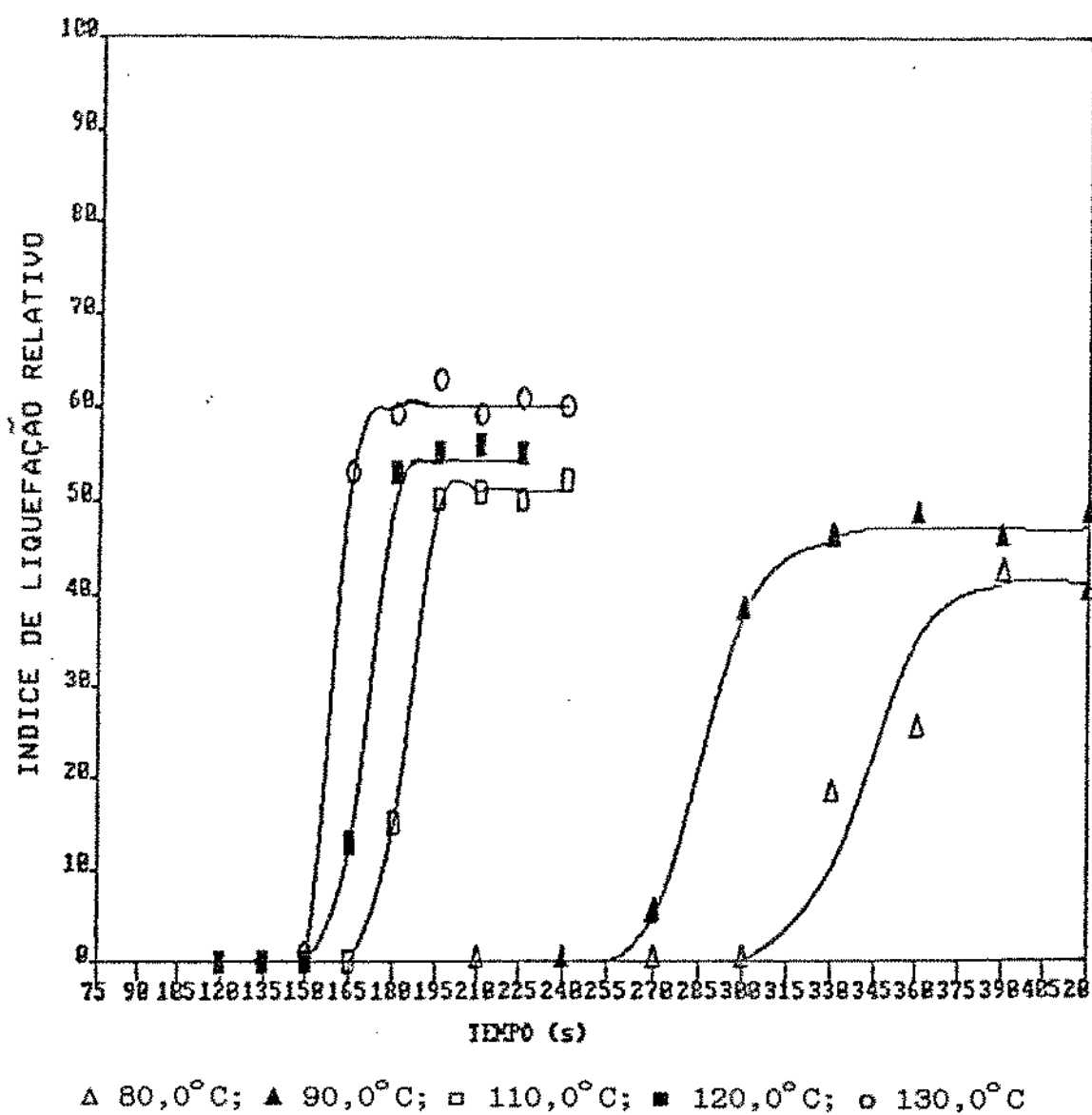


Figura 23 - Cinética de gelatinização do sistema amido + sacarose (40,0%) + água (55,0%) tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C.

Tabela 15 - Variação dos patamares de gelatinização para os sistemas amido-sacarose-água, com o teor de sacarose e com a temperatura de tratamento térmico.

Temperatura (°C)	Teor de Sacarose (%)	Valor do Patamar* (% L/s)
80,0	10,0	67
	20,0	53
	30,0	45
	40,0	42
90,0	10,0	74
	20,0	61
	30,0	55
	40,0	48
110,0	10,0	77
	20,0	66
	30,0	58
	40,0	51
120,0	10,0	80
	20,0	70
	30,0	61
	40,0	55
130,0	10,0	81
	20,0	74
	30,0	63
	40,0	60

(*) Valores aproximados

Utilizando o modelo proposto para explicar a formação de patamares de gelatinização no sistema amido-água, a gelatinização nesses sistemas seria realizada de maneira análoga, ou seja, através do mecanismo da difusão da água para o interior do grânulo controlada pela atividade da água do sistema. Os níveis dos patamares de gelatinização diminuíram com a concentração da sacarose por causa da diminuição da atividade aquosas quando é atingido o valor limite, e constante, da difusão de água para o interior do grânulo, na correspondente temperatura de ensaio.

Da observação das figuras 20 a 23 pode-se notar que, de uma maneira geral, para as temperaturas de 80,0 e 90,0°C, um aumento de 10,0% no teor de sacarose acarreta um atraso aproximado de 30,0 segundos no início da gelatinização e para as temperaturas de 110,0; 120,0 e 130,0°C um atraso da ordem de 15,0 segundos. Esse fenômeno do retardamento do início da gelatinização do grânulo de amido com o aumento da concentração de sacarose é explicado por BEAN & YAMAZAKI (1978). A medida que aumenta o teor de sacarose no sistema ocorre uma demora no inchamento do grânulo, ou seja, um atraso na difusão da água para o interior do grânulo, controlada pela atividade aquosa do sistema. A diminuição no início da gelatinização com o aumento do teor de sacarose, é assim explicado por esses autores, pelo retardamento do inchamento do grânulo como uma consequência da diminuição da disponibilidade de água para a gelatinização.

O quadro 3 mostra os valores das constantes de velocidade para cada nível de adição de sacarose e suas respectivas energias de ativação.

As constantes de velocidade em todas as temperaturas diminuíram com o aumento da concentração de sacarose, causando conseqüentemente um aumento na energia de ativação desses sistemas. Esse comportamento está coerente com a suposição de que uma diminuição na atividade aquosa do sistema, decorrente da adição de sacarose, provoca um aumento na energia necessária para a gelatinização. O valor da energia de ativação do sistema com 10,0% de sacarose (9,04 kcal/mol) apresentou a mesma ordem de grandeza que a energia de ativação do sistema amido-água (55,0%) (8,59 kcal/mol) sugerindo que, nessa concentração, ainda não é significativa a competição pela água entre o amido e a sacarose. Na figura 24, pode-se melhor visualizar o efeito do teor de sacarose na energia de ativação do sistema amido-sacarose-água.

6.4 Sistemas amido-ácido esteárico-água

As figuras de 25 a 28 mostram a cinética de gelatinização dos sistemas contendo amido-ácido esteárico-água (55,0%), com quatro teores distintos de ácido esteárico (5,0; 10,0; 15,0 e 20,0%) tratados a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C.

Quadro 3 - Constantes de velocidade e as energias de ativação do sistema amido/sacarose (55,0% de umidade) com quatro níveis de sacarose

Sacarose (%)	Temp. (°C)	k (min ⁻¹)	Equação de regressão	r ²	ΔEa (kcal/mol)
10,0	80,0	0,0369	$\ln k = 9,55 - 4,55(1/T)$	0,98	9,04
	90,0	0,0457			
	110,0	0,1102			
	120,0	0,1507			
	130,0	0,1526			
20,0	80,0	0,0273	$\ln k = 10,32 - 4,94(1/T)$	0,98	9,81
	90,0	0,0325			
	110,0	0,0836			
	120,0	0,1104			
	130,0	0,1351			
30,0	80,0	0,0117	$\ln k = 13,07 - 6,14(1/T)$	0,98	12,20
	90,0	0,0275			
	110,0	0,0418			
	120,0	0,0885			
	130,0	0,1117			
40,0	80,0	0,0137	$\ln k = 11,25 - 6,49(1/T)$	0,98	12,90
	90,0	0,0225			
	110,0	0,0367			
	120,0	0,0764			
	130,0	0,0940			

k = constante de velocidade;

ΔEa = energia de ativação;

T = temperatura (°K)

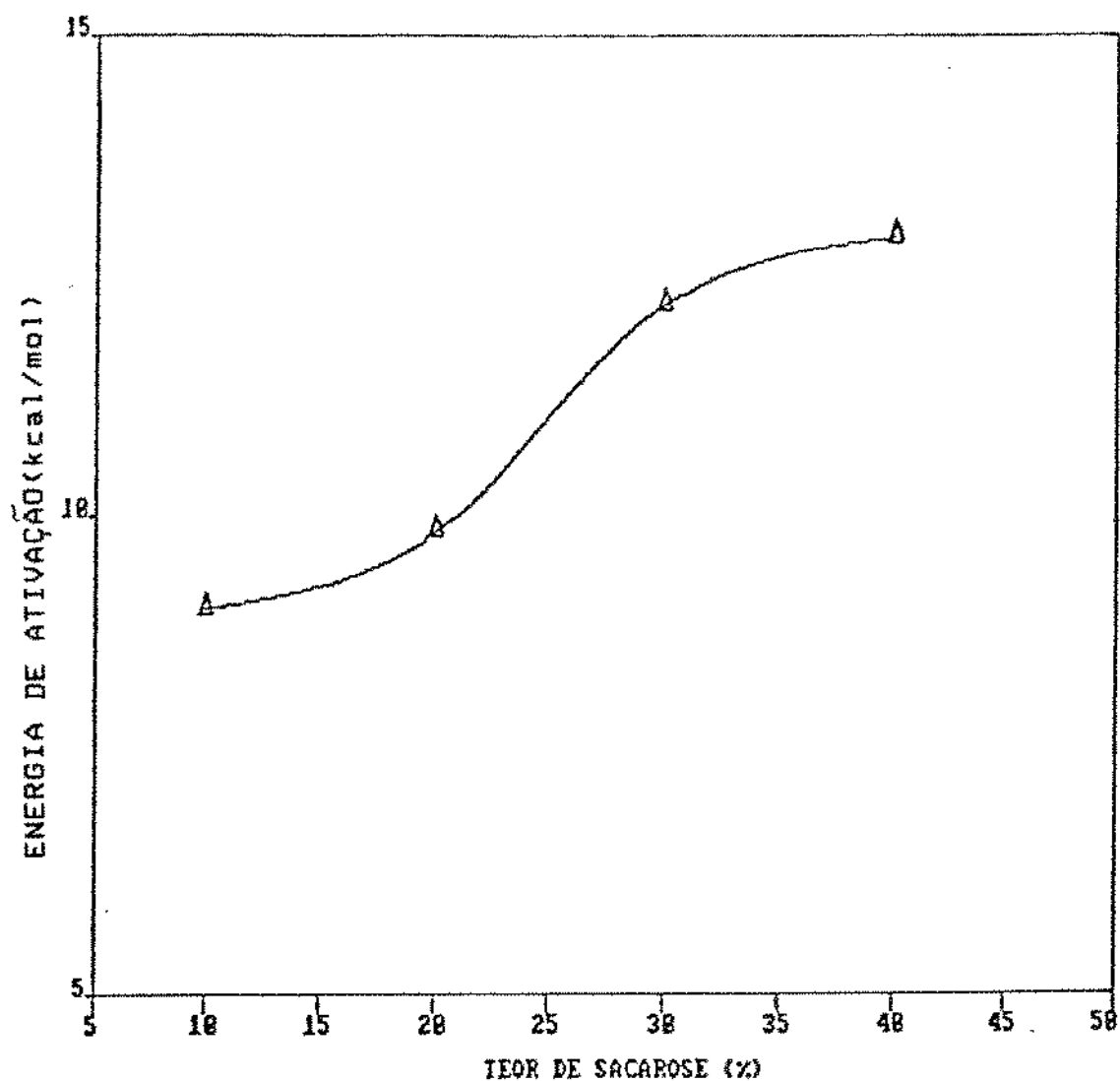
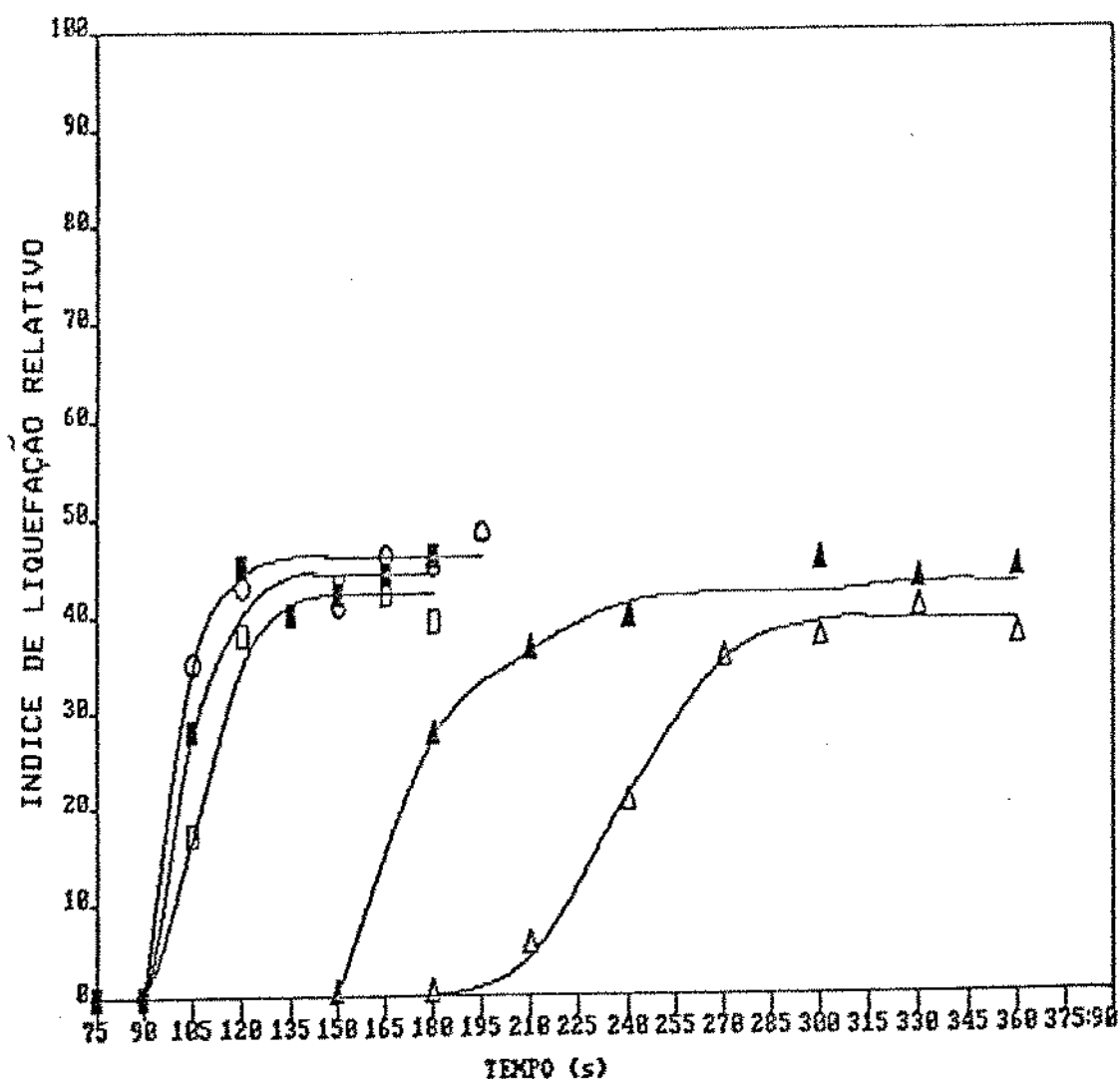


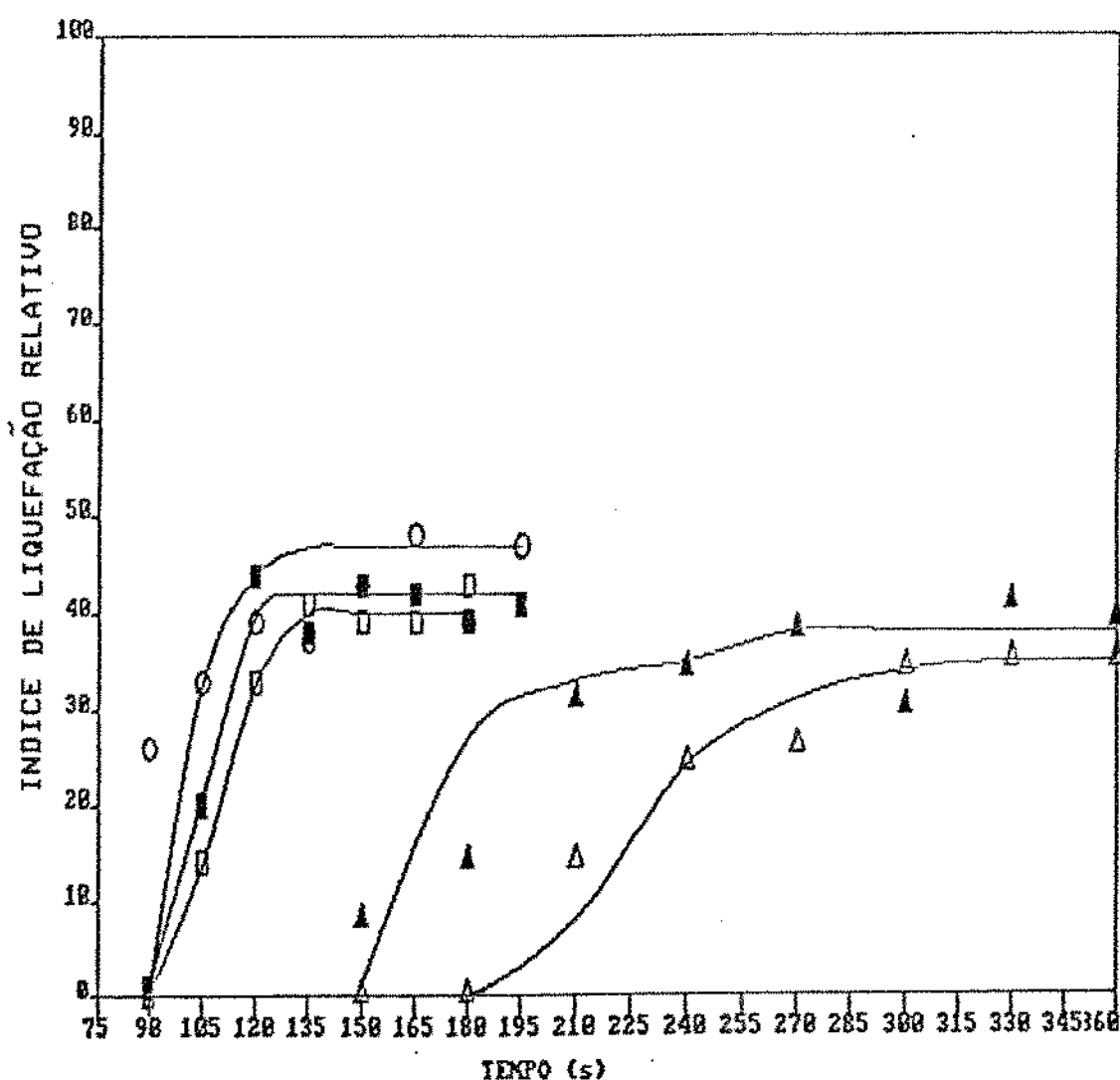
Figura 24 - Variação da energia de ativação do sistema amido/sacarose/água com quatro teores de sacarose a 55,0% de umidade.



Sistema: amido-água-ácido esteárico (5,0%) - Proporção amido/água (45:55)

Δ 80,0°C; ▲ 90,0°C; ◻ 110,0°C; ■ 120,0°C; ○ 130,0°C

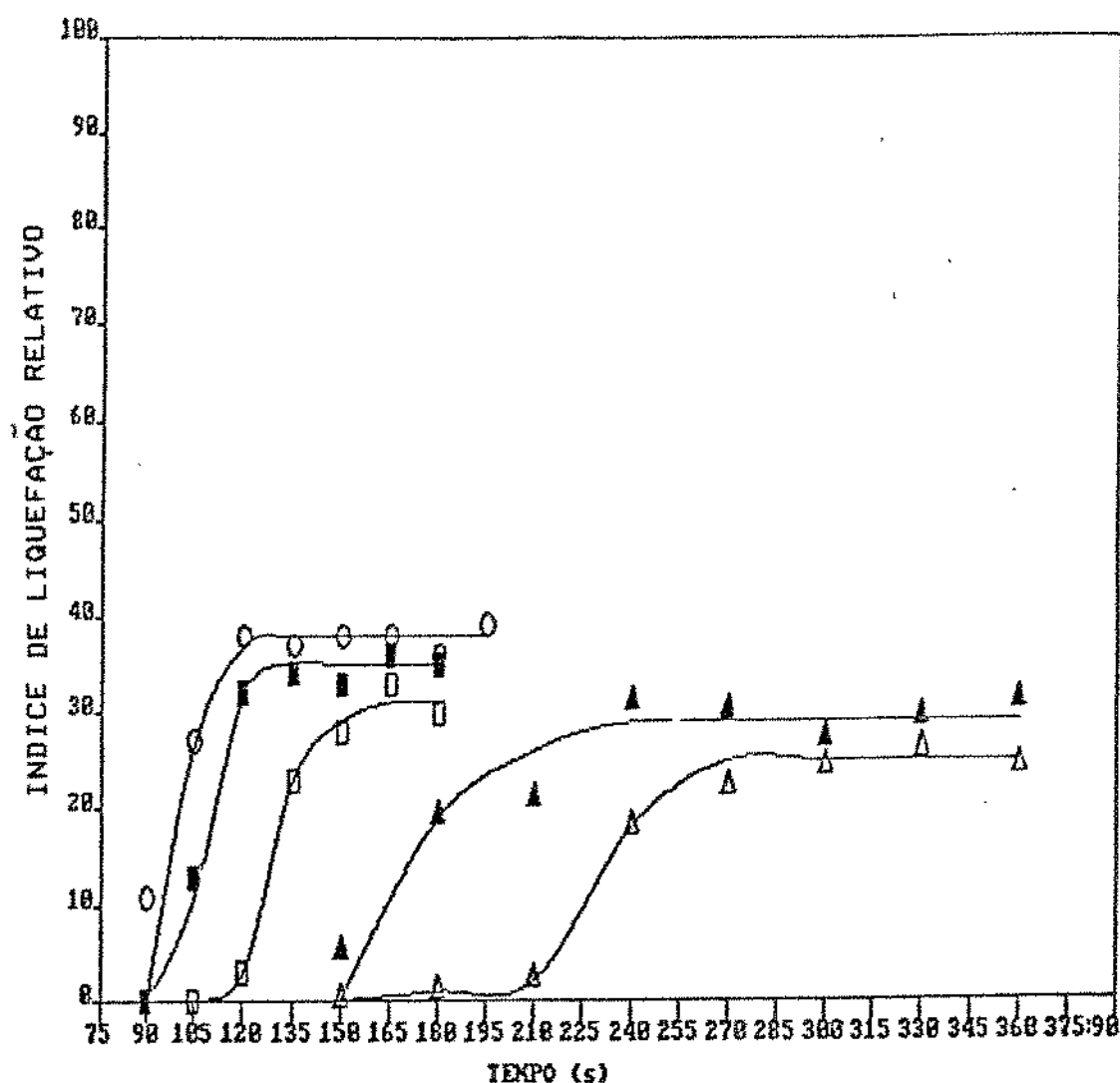
Figura 25 - Cinética de gelatinização do sistema amido + ácido esteárico (5,0%) tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C.



Sistema: amido-água-ácido esteárico (10,0%) - Proporção amido/água (45:55)

Δ 80,0°C; ▲ 90,0°C; ◻ 110,0°C; ■ 120,0°C; ○ 130,0°C

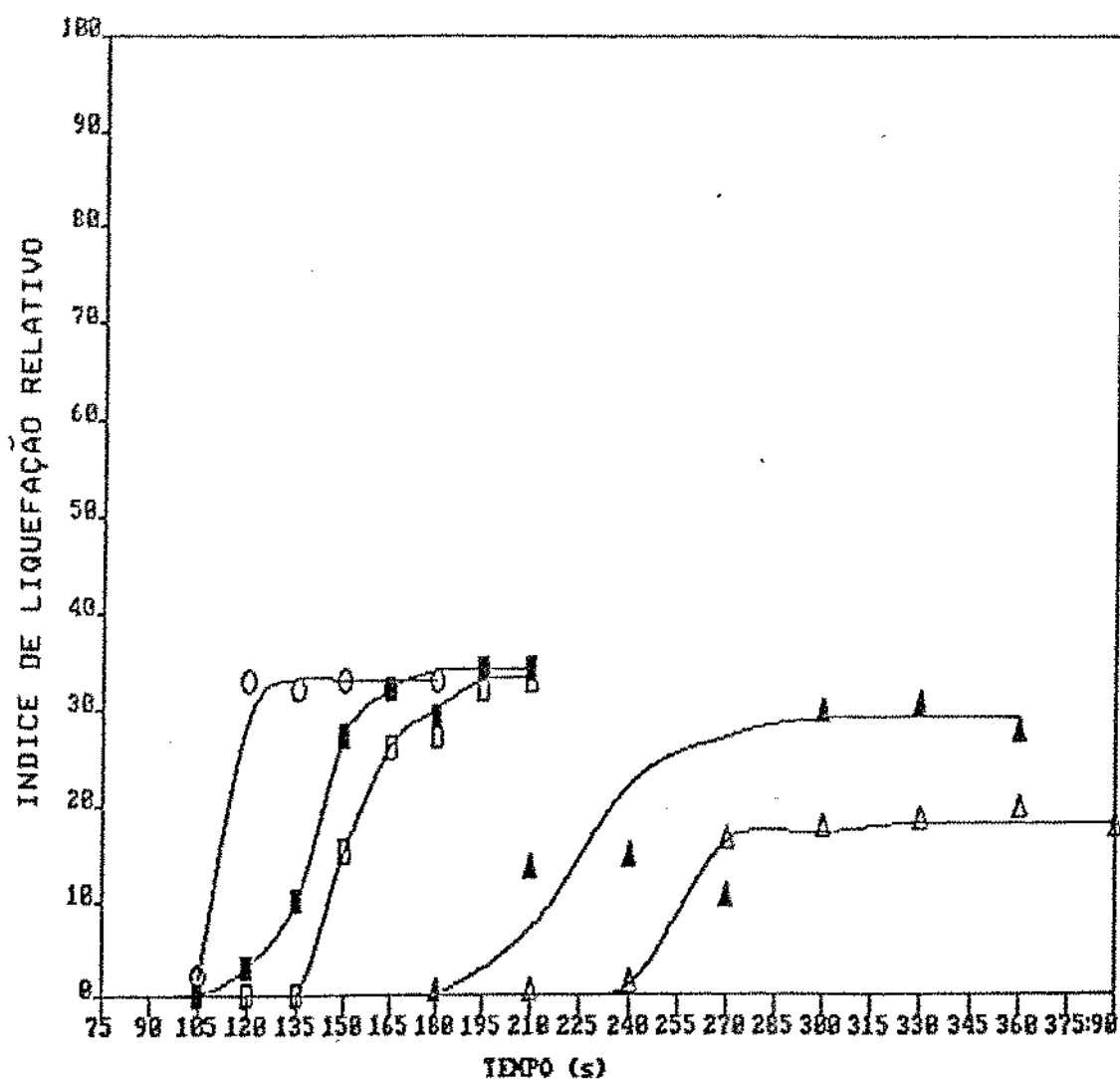
Figura 26 - Cinética de gelatinização do sistema amido + ácido esteárico (10,0%) tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C.



Sistema: amido-água-ácido esteárico (15,0%) - Proporção amido/água (45:55)

Δ 80,0°C; ▲ 90,0°C; ◻ 110,0°C; ■ 120,0°C; ○ 130,0°C

Figura 27 - Cinética de gelatinização do sistema amido + ácido esteárico (15,0%) tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C



Sistema: amido-água-ácido esteárico (20,0%) - Proporção amido/água (45:55)

Δ 80,0°C; ▲ 90,0°C; ◻ 110,0°C; ■ 120,0°C; ○ 130,0°C

Figura 28 - Cinética de gelatinização do sistema amido + ácido esteárico (20,0%) tratado à 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C

A exemplo dos outros sistemas anteriores, pode-se verificar através da análise dessas figuras, que os valores dos Índice de Liquefação Relativos, após ser transcorrido um determinado tempo de tratamento térmico, tenderam a atingir um valor constante, cujo valor dependia da temperatura e do teor de ácido esteárico (AE).

A formação desses patamares também pode ser explicada pela disponibilidade de água presente para penetrar no grânulo pelo mecanismo de difusão regulada pela atividade aquosa do sistema.

Embora se observe um decréscimo nos valores dos patamares em função do teor de AE, sua existência mostrou que o ácido esteárico, nos níveis usados, inibiu a gelatinização.

Nos quatro sistemas, em quase todas as temperaturas de ensaio, pode-se notar também um retardamento no início da gelatinização com o aumento do teor de AE. É possível que durante a preparação do sistema o ácido esteárico, na sua forma líquida, ao ser misturado com o amido tenha formado uma película em torno do grânulo que se solidificava com o resfriamento. Assim, o início da gelatinização ocorria após a fusão do AE, possibilitando dessa maneira a penetração da água para o interior dos grânulos. Como a fusão depende, além da temperatura, do tempo de aquecimento, quanto maior o teor de AE envolvendo os grânulos, maior o tempo para iniciar a gelatinização.

O quadro 4, mostra as constantes de velocidade do sistema amido-ácido esteárico-água nos quatro níveis de adição do ácido e suas respectivas energias de ativação. As energias de ativação para 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0% de adição de AE foram respectivamente 10,17; 10,19; 10,47 e 11,68 kcal/mol. Entre 5,0 e 10,0% de adição do AE, não existe diferença significativa (ao nível de 5,0%) para os valores encontrados para as energias de ativação correspondentes. Entretanto a energia dos sistemas contendo AE foram ligeiramente superiores às do sistema amido-água 55,0% (8,59 kcal/mol). Esses resultados sugerem que a energia de ativação dos sistemas com AE é a soma da energia necessária para a fusão do ácido esteárico aderido na superfície dos grânulos e para a gelatinização do amido. Conseqüentemente, a elevação da concentração de ácido no sistema provocou um aumento na energia de ativação. Na figura 29 pode-se visualizar a variação da energia de ativação dos sistemas contendo amido-ácido esteárico-água com o teor de AE.

Quadro 4 - Constantes de velocidade e as energias de ativação do sistema amido/ácido esteárico (proporção amido/água 45:55) com quatro níveis de ácido esteárico.

Ac.esteárico (%)	Temp. (°C)	k (min ⁻¹)	Equação de regressão	r ²	ΔEa* (kcal/mol)
5,0	80,0	0,0180	$\ln k = 10,44 - 5,12(1/T)$	0,97	10,17 ^a
	90,0	0,0218			
	110,0	0,0710			
	120,0	0,0824			
	130,0	0,0870			
10,0	80,0	0,0161	$\ln k = 10,38 - 5,13(1/T)$	0,96	10,19 ^a
	90,0	0,0200			
	110,0	0,0680			
	120,0	0,0715			
	130,0	0,0800			
15,0	80,0	0,0131	$\ln k = 10,48 - 5,27(1/T)$	0,99	10,47 ^b
	90,0	0,0161			
	110,0	0,0369			
	120,0	0,0612			
	130,0	0,0729			
20,0	80,0	0,0070	$\ln k = 11,75 - 5,88(1/T)$	0,99	11,68 ^c
	90,0	0,0130			
	110,0	0,0250			
	120,0	0,0441			
	130,0	0,0560			

k = constante de velocidade;

ΔEa = energia de ativação;

T = temperatura (°K)

* Não existe diferença significativa entre os valores com a mesma letra a nível de 5,0%

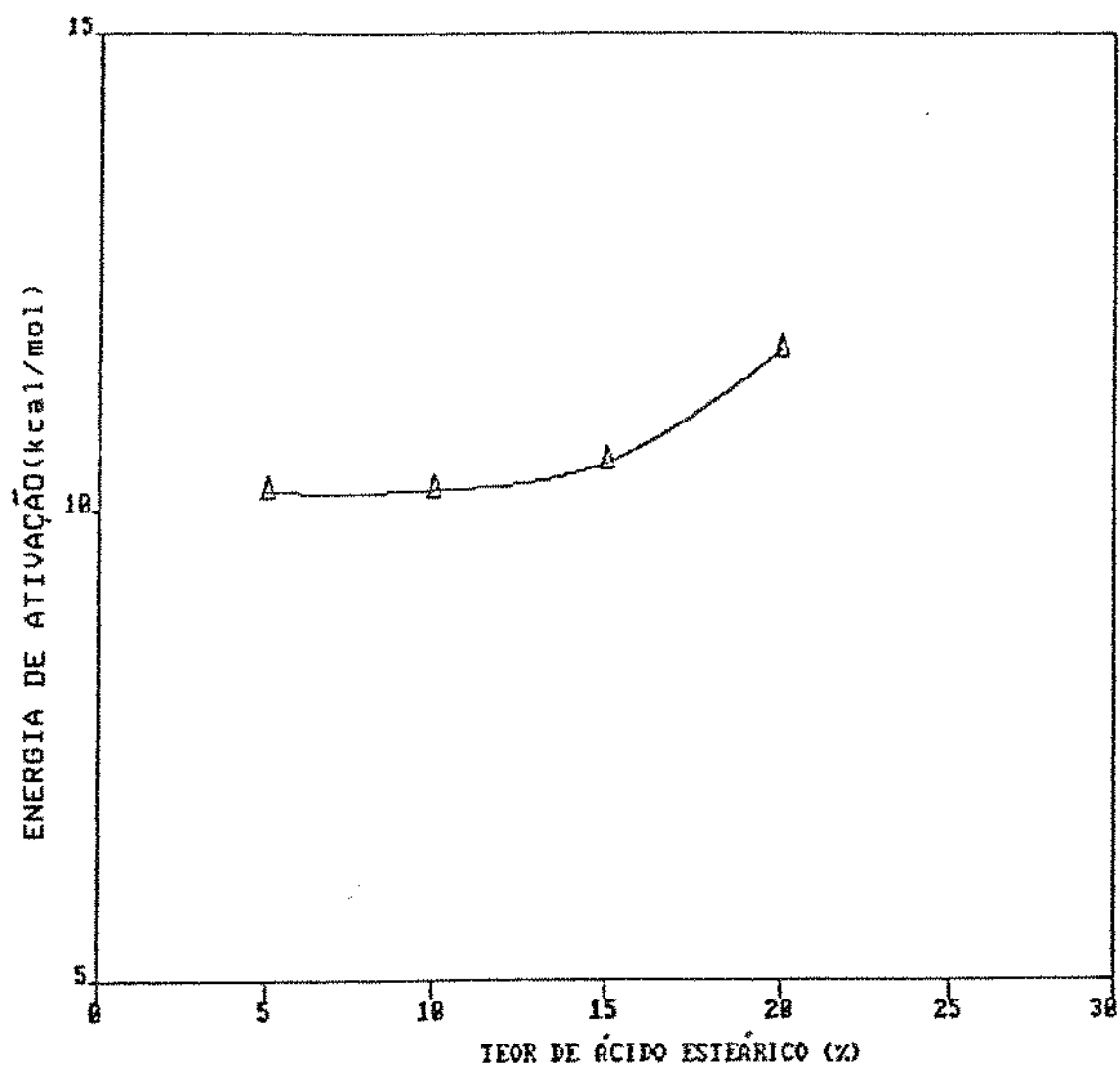


Figura 29 - Variação da energia de ativação do sistema amido-ácido esteárico-água com quatro teores de ácido esteárico na proporção amido/água (45:55).

6.5 Sistema amido-sais-água

O quadro 5, mostra as constantes de velocidade e as energias de ativação do sistema amido-sais-água a 55,0% de umidade. Observando esse quadro, verificamos que as velocidades de gelatinização decresceram na seguinte ordem, SCN^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} . Esse comportamento está de acordo com a teoria de OOSTEN (1982) para explicar a performance dos ânions na gelatinização, baseado no que ele determinou de "potencial de doação" do grânulo. Segundo esse autor, quando o grânulo absorve água, a fração de água livre aumenta e tem as mesmas propriedades que a água normal (p.e., capacidade para dissolver eletrólitos). No interior do grânulo, haveria uma concentração de íons hidrogênio em equilíbrio com grupos OH dissociados. Essa dissociação, considerando um pka da amilose igual a 12,5, levaria a uma concentração de íons hidrogênio igual a $5,6 \times 10^{-7}$, equivalente a um pH=6,25. Na fase aquosa, fora do grânulo, o pH é governado pela dissociação das moléculas de água ($\text{pK}_a=14$ e $\text{pH}=7,0$), o que equivale a uma concentração de íons hidrogênio igual a 10^{-7} . Assim, a concentração de íons hidrogênio no interior do grânulo é superior à concentração de íons hidrogênio fora do grânulo, criando um potencial de migração dos íons hidrogênio do interior do grânulo para o exterior, tornando o grânulo de amido carregado negativamente e a fase aquosa positiva. Num determinado instante haveria uma diferença de potencial entre o grânulo de amido e a fase aquosa, denominado "potencial de doação". Ainda segundo OOSTEN (1982), o potencial de doação cria uma força de repulsão

Quadro 5 - Constantes de velocidade e as energias de ativação do sistema amido/sais (55,0% de umidade). Concentração salina (0,43 N)

Sal	Temp. (°C)	k (min ⁻¹)	Equação de regressão	r ²	ΔEa* (kcal/mol)
NaF	80,0	0,0040 ¹	lnk = 14,19 - 6,69(1/T)	0,95	13,29 ^a
		0,0080 ²			
	90,0	0,0231			
	110,0	0,0431			
	120,0	0,0593			
	130,0	0,0706			
NaCl	80,0	0,0043 ¹	lnk = 14,38 - 6,66(1/T)	0,96	13,23 ^a
		0,0083 ²			
	90,0	0,0292			
	110,0	0,0500			
	120,0	0,0792			
	130,0	0,1059			
NaSCN	80,0	0,0253	lnk = 13,37 - 6,04(1/T)	0,96	12,00 ^b
	90,0	0,0424			
	110,0	0,0621			
	120,0	0,1380			
	130,0	0,2527			
Na ₂ SO ₄	80,0	0,0019	lnk = 16,13 - 7,63(1/T)	0,86	15,16 ^c
	90,0	0,0205			
	110,0	0,0060 ¹			
		0,0289 ²			
	120,0	0,1521			
	130,0	0,1794			
Na ₂ SO ₄ 0.84 N	80,0	-	lnk = 19,96 - 8,27(1/T)	0,83	16,43 ^d
	90,0	0,0180			
	110,0	0,0200			
	120,0	0,1014			
	130,0	0,1213			

k = constante de velocidade;

ΔEa = energia de ativação

T = temperatura (°K)

¹ = primeiro estágio;

² = segundo estágio

* Valores com letras iguais não são significativamente diferentes a nível de 5,0%.

nos ânions, tentando expulsá-lo do grânulo de amido. Essa exclusão eletrônica é maior na medida em que cresce o "potencial de doação", que por sua vez diminui com o decréscimo da concentração externa de cátions. Como a força com que um campo elétrico atua sobre um íon é proporcional a sua carga iônica, a velocidade de gelatinização diminui de acordo com a série (SCN^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-}) pois a densidade de carga aumenta do ânion SCN^- para o SO_4^{2-} . Uma consequência da teoria da OOSTEN (1982) é o aumento da energia de ativação do sistema amido-sais-água com a série anterior, como pode ser visto na figura 30. Para os valores da energia de ativação, correspondente ao NaF e ao NaCl, não existe diferença significativa entre eles a nível de 5,0%, indicando que esses dois íons têm efeitos semelhantes na gelatinização do amido em sistemas com 55,0% de umidade. Se a presença de baixa densidade de carga em ânions favorece sua entrada no interior dos grânulos de amido e conseqüentemente a gelatinização, deveríamos ter encontrado pelo menos para o SCN^- , uma energia de ativação inferior à encontrada para o sistema amido-água com 55,0% de umidade (8,59 kcal/mol). Entretanto, o valor encontrado foi de 12,00 kcal/mol. A explicação para esse fato pode estar na estabilidade conferida a estrutura da água por qualquer íon nela dissolvido, mesmo íons com distribuição assimétrica de carga, como é o caso do SCN^- . Pela mesma razão, os outros íons da série estabilizariam a estrutura da água por aumento de densidade de carga, e elevariam a energia de ativação acima de 12,00 kcal/mol, principalmente o SO_4^{2-} quando teve sua concentração duplicada.

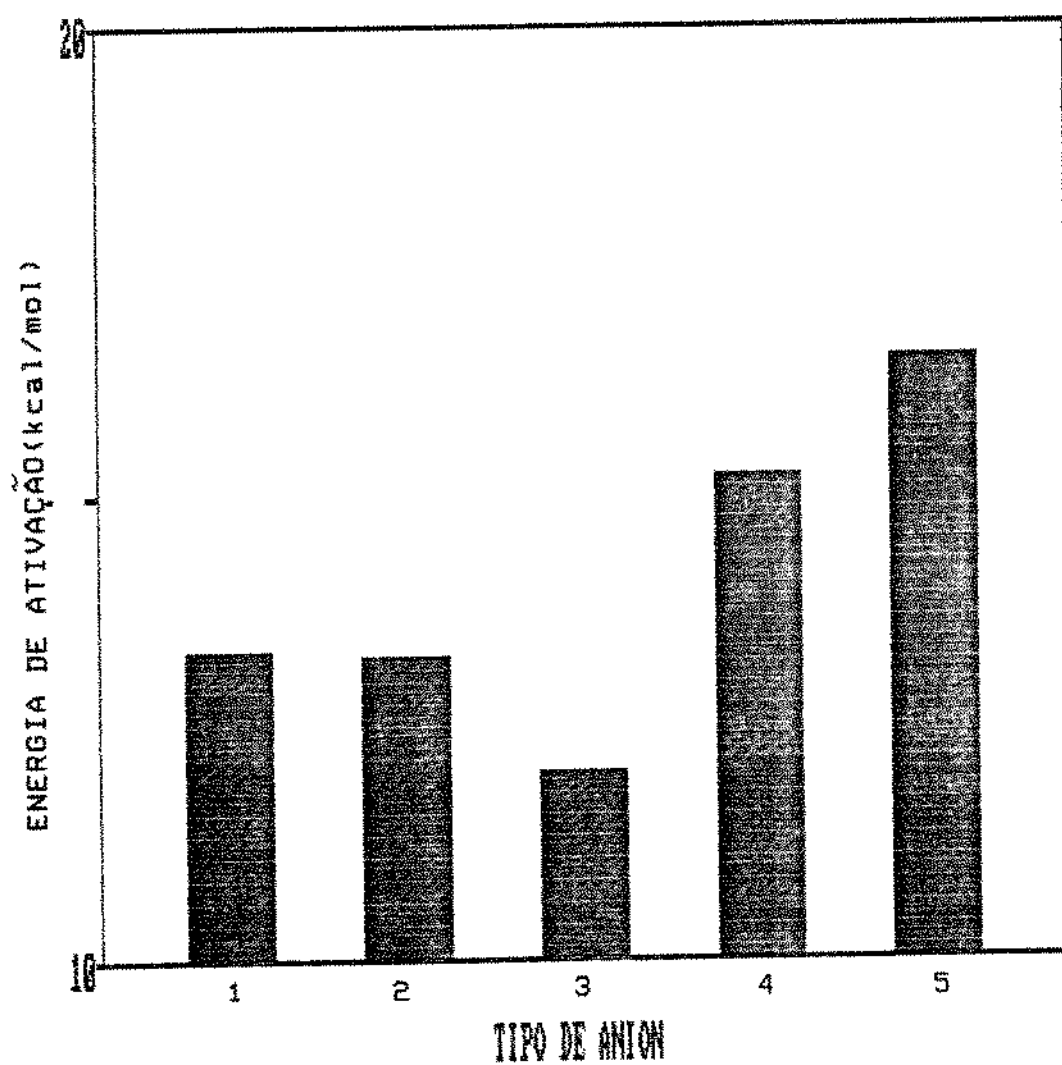


Figura 30 - Variação da energia de ativação do sistema amido/sais/água (55,0%) com o tipo de ânion do sal de sódio a 0,43 N.

1 = ion fluoreto

2 = ion cloreto

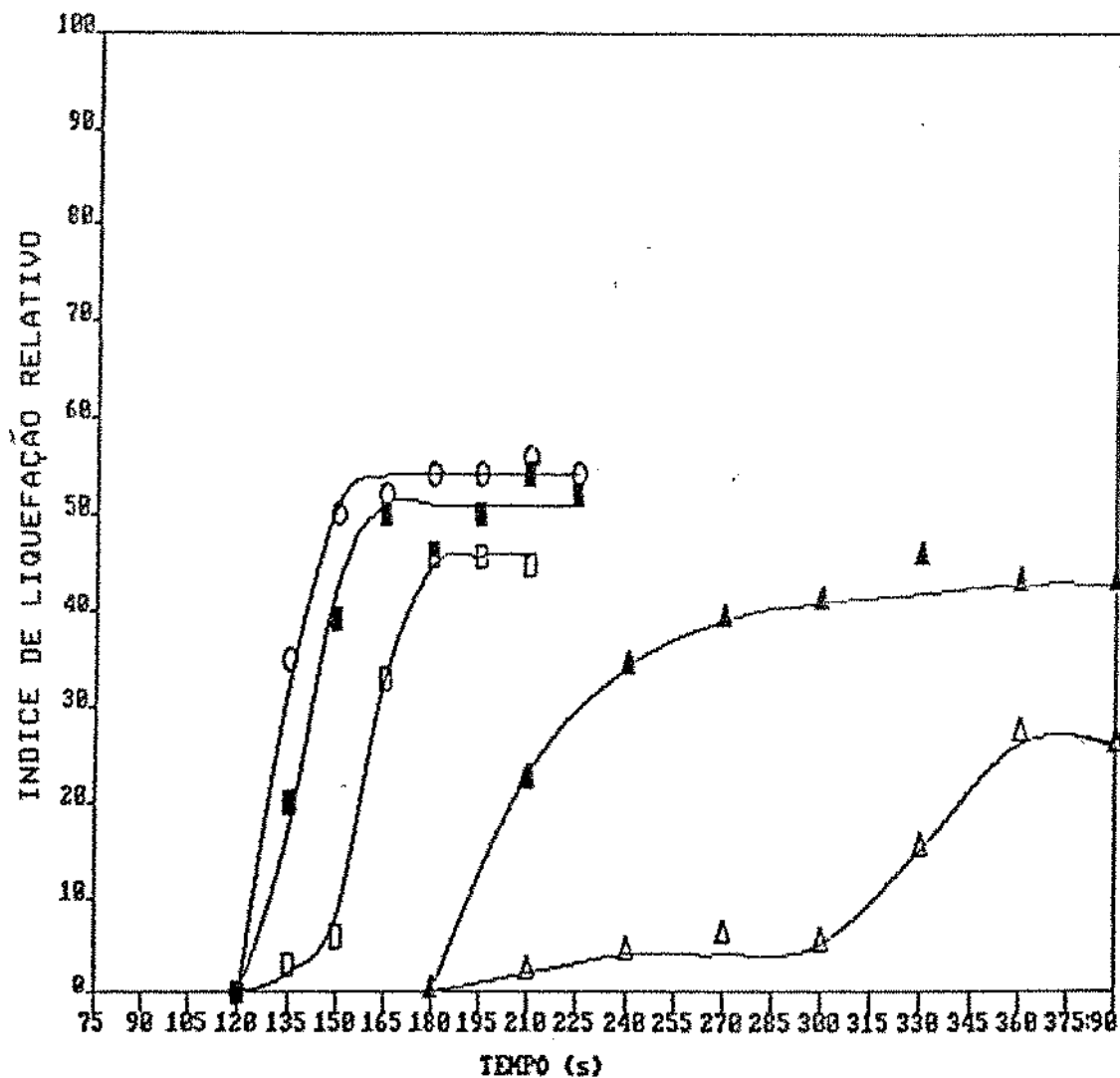
3 = ion tiocianato

4 = ion sulfato (0,43 N)

5 = ion sulfato (0,84 N)

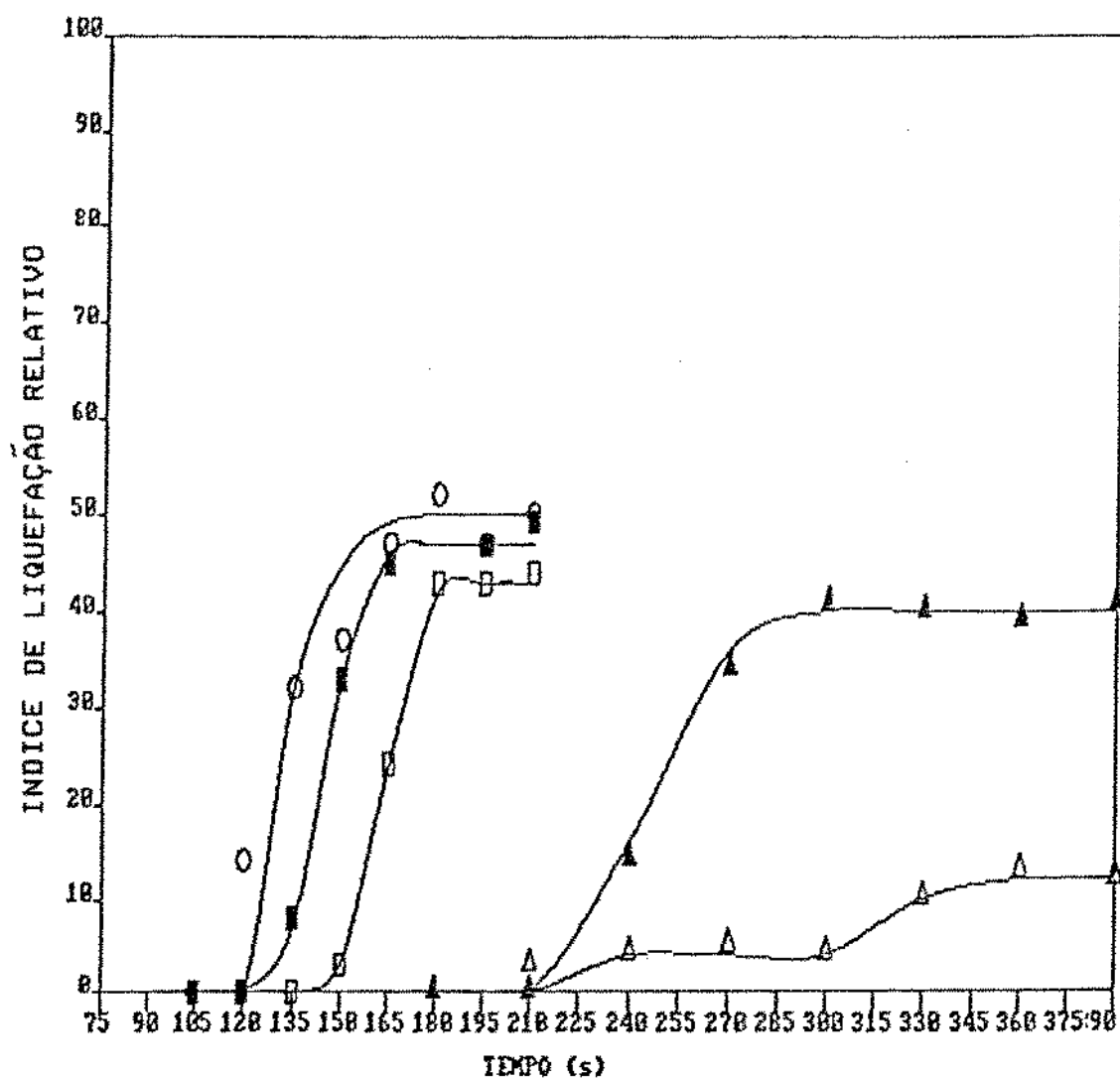
Nas figuras de 31 a 35 são mostradas as influências dos ânions da série (SO_4^{2-} , SCN^- , Cl^- , F^-) de sais de sódio, em sistemas contendo amido+ sais (0,43N) + água (55%) na cinética de gelatinização do amido, tratados a 80,0; 90,0, 110,0; 120,0 e 130,0°C. Como pode ser observado nessas figuras, os valores do índice de liquefação relativo, a exemplo dos sistemas anteriores, após ser atingido um determinado tempo de tratamento térmico, para todas as temperaturas de ensaio, parecem se estabilizar num patamar, sugerindo um nível de estabilização para a gelatinização dependente das temperaturas de tratamento térmico, teor de umidade, do tipo e da concentração do ânion presente.

Nos sistemas contendo NaF e NaCl, a 80,0°C, a gelatinização se deu através de dois estágios com a formação de dois patamares de gelatinização: um, entre 180,0 e 300,0 segundos; e outro a partir de 360 segundos (ver figuras 32 e 33). As constantes de velocidade para os dois estágios no sistema contendo NaF foram, respectivamente: $0,0041 \text{ min}^{-1}$ para o primeiro estágio e $0,0060 \text{ min}^{-1}$ para o segundo estágio. Para o sistema contendo NaCl, esses valores foram $0,0043 \text{ min}^{-1}$ e $0,0083 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. No sistema onde esteve presente o Na_2SO_4 na concentração de 0,43 N, a 110,0°C, a gelatinização também ocorreu em duas etapas. A primeira etapa, compreendida entre 135,0 e 190,0 segundos, teve uma constante de velocidade de $0,0060 \text{ min}^{-1}$ e a segunda etapa, que teve início a 195 segundos, apresentou o valor de $0,0289 \text{ min}^{-1}$.



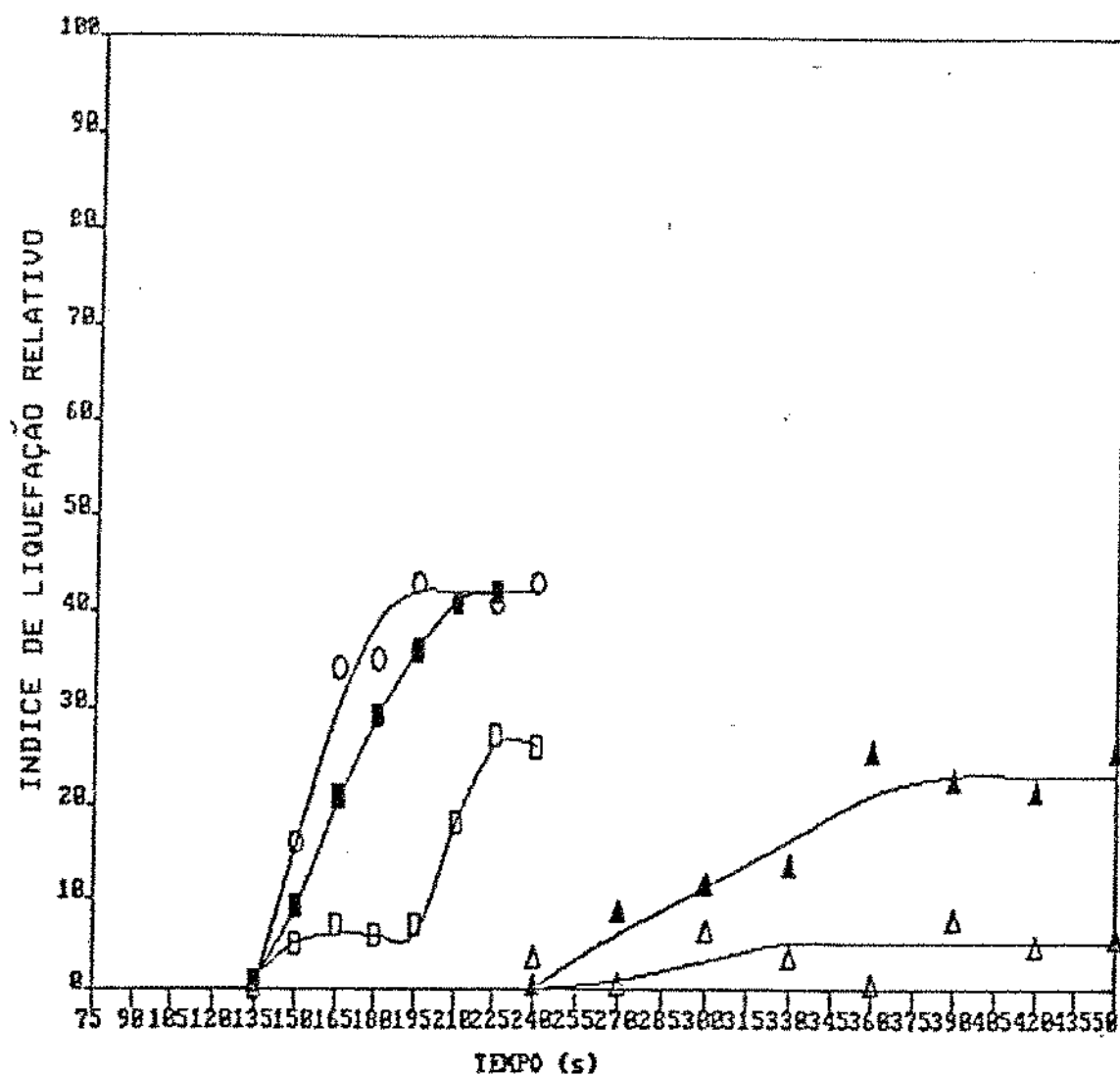
Δ 80,0°C; ▲ 90,0°C; ◻ 110,0°C; ■ 120,0°C; ○ 130,0°C

Figura 32 - Cinética de gelatinização do sistema amido + cloreto de sódio (0,43 N) + água (55,0%) tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C.



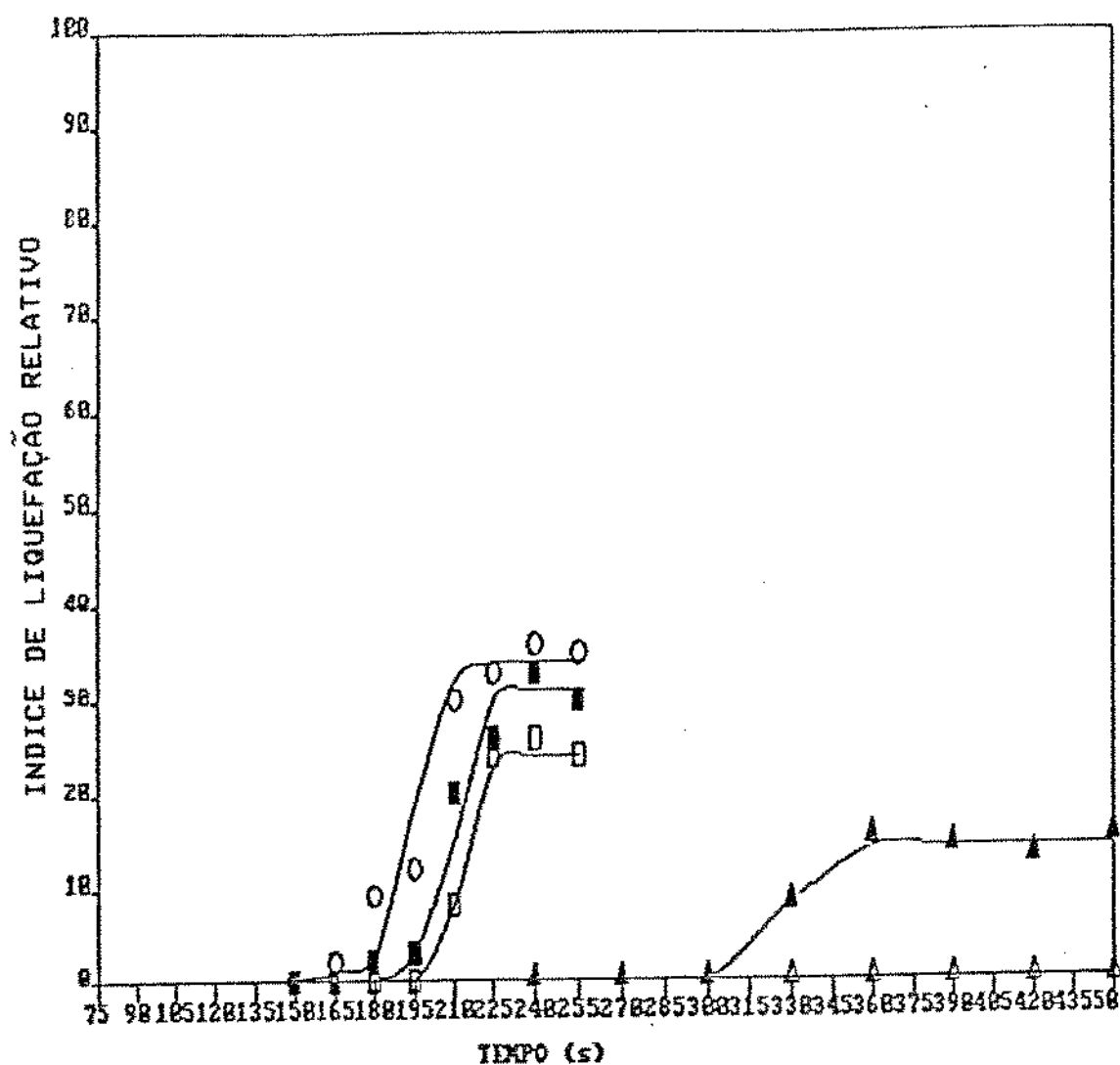
Δ 80,0°C; ▲ 90,0°C; ◻ 110,0°C; ■ 120,0°C; ○ 130,0°C

Figura 33 - Cinética de gelatinização do sistema amido + fluoreto de sódio (0,43 N) + água (55,0%) tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C.



Δ 80,0°C; ▲ 90,0°C; ◻ 110,0°C; ■ 120,0°C; ○ 130,0°C

Figura 34 - Cinética de gelatinização do sistema amido + sulfato de sódio (0,43 N) + água (55,0%) tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C.



Δ 80,0°C; ▲ 90,0°C; □ 110,0°C; ■ 120,0°C; ○ 130,0°C

Figura 35 - Cinética de gelatinização do sistema amido + sulfato de sódio (0,84 N) + água (55,0%) tratado a 80,0; 90,0; 110,0; 120,0 e 130,0°C.

Neste mesmo sistema contendo SO_4^{--} a 0,43N, a gelatinização a $80,0^\circ\text{C}$, só ocorreu efetivamente a partir de 240 segundos, atingindo um patamar da mesma ordem de grandeza (ao nível de 5,0% de significância) que o atingido no primeiro estágio dos sistemas contendo F^- e Cl^- . Duplicando-se a concentração de SO_4^{--} (0,84 N) a $80,0^\circ\text{C}$, não mais se conseguiu gelatinizar o sistema amido- $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, provavelmente devido à estabilidade conferida à estrutura da água a essa concentração pelo ion sulfato (Figura 35). Na concentração 0,43 N o ion sulfato a $110,0^\circ\text{C}$ também causou o aparecimento de dois patamares na gelatinização: um, na faixa de tempo compreendida entre 135 e 195 segundos e outro, após 225 segundos. De uma maneira geral, os níveis dos patamares de gelatinização em todas as temperaturas, decresceram no mesmo sentido do crescimento da densidade de carga dos ions.

Outra observação que pode ser feita nesses sistemas, é que esses ânions retardaram a gelatinização de acordo com sua distribuição de carga, apesar da quantidade de carga também ter tido uma influência menor. O retardamento da gelatinização em todas temperaturas aconteceu nos sistemas com os ions na seguinte ordem: SCN^- , Cl^- , F^- , SO_4^{--} . O início da gelatinização para os sistemas contendo os ions cloreto e fluoreto ficaram bastante próximos, talvez porque esses ions tenham uma distribuição simétrica de carga, apesar do cloreto ter maior carga. A hipótese de que a assimetria de carga dos ions tem uma maior influência no início da gelatinização foi

mais evidente com os ions SO_4^{--} e SCN^- . Ambos tem a mesma carga, mas a distribuição de carga no ion SO_4^{--} é bastante simétrica e isso acarretou um atraso na gelatinização quando se comparou o início da gelatinização desse sistema, com os demais sistemas salinos e em especial com o sistema amido- NaSCN -água. Nossos resultados estão de acordo com MEDCALF & GILLES (1966) que obtiveram resultados semelhantes em sistemas contendo suspensões diluídas de amido de trigo e milho.

V. CONCLUSÕES

1. A medida da relação Líquido/sólido de sistemas contendo amido de trigo gelatinizado, determinada através do método de WADDINGTON (1977) - baseado na ressonância pulsada de prótons de hidrogênio - está correlacionada com o grau de gelatinização do amido medido pelo método enzimático de CHIANG & JOHNSON (1977) e pode ser usada para acompanhar a cinética de gelatinização desse amido.
2. A retrogradação do amido gelatinizado em todos os sistemas, só passou a ter influência nos valores da relação líquido/sólido a partir de 51,0 horas, com exceção dos sistemas amido-água-NaF, amido-água-NaSCN, cujos valores passaram a diminuir a partir de 9,0 horas após o resfriamento dos sistemas.
3. Em todos os sistemas, a gelatinização mostrou ser altamente dependente do tempo de aquecimento e da temperatura.
4. Independente do componente adicionado ao sistema amido-água, ocorreram a formação de patamares de gelatinização, cujos valores dependeram da temperatura e da disponibilidade de água.
5. Para o amido de trigo, o teor mínimo de água necessário para haver uma completa gelatinização no sistema amido-água, está em torno de 55,0%.

6. Glúten, sacarose e ácido esteárico em sistemas contendo amido-água, apresentaram efeito tanto inibidor quanto retardador da gelatinização. Esses efeitos dependeram do nível de adição de cada componente.
7. Os ânions da série liotrópica (SCN^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-}) de sais de sódio retardaram a gelatinização do amido de acordo com a quantidade e assimetria de carga de íon. O íon com menor assimetria de carga (F^-) dentre os íons monovalentes foi o que mais retardou a gelatinização.
8. Na presença dos íons fluoreto e cloreto, a $80,0^\circ\text{C}$, a gelatinização se deu através de duas etapas. Na primeira etapa, os valores das constantes de velocidade para os sistemas contendo fluoreto e cloreto foram, respectivamente, $0,0041 \text{ min}^{-1}$ e $0,0043 \text{ min}^{-1}$, enquanto que para a segunda etapa, esses valores foram $0,0060 \text{ min}^{-1}$ e $0,0083 \text{ min}^{-1}$, respectivamente.
9. A $110,0^\circ\text{C}$, na presença do íon sulfato a $0,43 \text{ N}$, a gelatinização se deu através de duas etapas. Os valores das constantes de velocidade para a primeira e segunda etapas foram, respectivamente, $0,0060 \text{ min}^{-1}$ e $0,0289 \text{ min}^{-1}$.
10. A $80,0^\circ\text{C}$, o sulfato de sódio a $0,84 \text{ N}$ inibiu totalmente a gelatinização do amido, sendo atribuído esse fato à estabilidade que esse sal confere à estrutura da água.

11. Para o sistema amido-água, a energia de ativação passou por um mínimo à 45,0% de umidade. Sugere-se que, nesse nível de adição de água, ocorreu a saturação e o inchamento das zonas amorfas, causando o "rasgamento" do grânulo e conseqüentem^{ente} o abaixamento de sua energia de ativação. Nos demais sistemas, a energia de ativação cresceu com o aumento do teor do componente adicionado ao sistema amido-água.
12. Nos sistemas amido-água-sais, a energia de ativação diminuiu com o aumento da assimetria de carga dos ânions adicionados.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- AACC - American Association of Cereal Chemists. Aproved methods of the American Association of Cereal Chemists. 7^a ed.; St. Paul, Minnesota. 1969. v. 1 e 2
- BAKSHI, A.S. & SINGH, R.P. - Kinetics of Water Diffusion and Starch gelatinization during Rice Parboiling. Journal of Food Science. 45: 1387-1392. 1980.
- BANKS, W. & GREENWOOD, C.T. - Starch and its components. Halsted Press. Great Britain. 1975. 341 p.
- BANKS, W.; GREENWOOD, C.T. & MUIR, D.D. - "The structure of starch". In: Molecular Structure and Function of Food Carbohydrate. BIRCH, G.G. & GREEN, L.F. eds. John Wiley Sons., N.Y. 1981
- BEAN, M.L. & OSMAN, E.M. - Behavior of Starch during Food Preparation. II. Effects Different Sugars on the Viscosity and Gel Strength of Starch Pastes. Food Research. 24: 665-671. 1959.
- BEAN, M.M. & YAMAZAKI, W.T. - Wheat Starch Gelatinization in Sugar Solutions I. Sucrose: Microscopy and Viscosity Effects. Cereal Chemistry 55 (6): 936-944. 1978.
- BEAN, M.M. & YAMAZAKI, W.T. - Wheat Starch Gelatinization in Sugar Solutions II. Fructose, Glucose and Sucrose: Cake Performance. Cereal Chemistry 55 (6): 945-952. 1978.
- BECKORD, O.C. & SANDSTEDT, R.M. - Starch Gelatinization Studies. I. Simplified Equipment for the Study of Starch Gelatinization by Means of Light Transmittion. Cereal Chemistry. 24: 250-258. 1947.

- BELITZ, H.D. & GROSCH, W. - "Cereal and Cereal Products". In: __, __. e ____, __. - Food Chemistry. New York. Springer Verlag. 1987. p. 495-535.
- BENNETT, C.A. & FRANKLIN, N.L. - Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry. New York. John Wiley & Sons. 1954. 724 p.
- BERRY, G.K. & WHITE, G.W. - An Objective Method for the Measurement of Starch Gelatinization Temperatures. Journal of Food Technology. 1: 249-256. 1966.
- BILIADERIS, C.G.,: PAGE, C.M.: MAURICE, T.J. & JULIANO, B.O. - Thermal Characterization of Rice Starches: A Polymeric Approach to Phase Transitions of Granular Starch. J. Agric. Food Chem. 34, 6. 1986.
- BILIADERIS, C.G.: MAURICE, T.J. & VOSE, J.R. Starch Gelatinization Phenomena Studied by Differential Scanning Calorimetry. Journal of Food Science. 45: 1669. 1980.
- BIRCH, G.G. & PRIESTLEY, R.J. - Degree of Gelatinization of Cooked Rice. Starch. 25, 98. 1973.
- BLANSHARD, J.M.V. - "The Significance of the Structure and Function of the Starch Granule in Baked Products". In: Blanshard, J.M.V.; FRAZER, P.J. & GALLIARD, T. - Chemistry and Physics of Baking, Materials, Processes and Products. Royal Society of Chemistry Nottingham (London), 1985, p. 1-2.
- BLANSHARD, J.M.V. - "Physicochemical aspects of starch gelatinization". In: BLANSHARD, J.M.V. & MITCHELL, J.R. Polysacharides in Food. London. Butterworths. 1979.
- BURROS, B.C.; YOUNG, L.A. & CARROAD, P.A. - Kinetics of Corn Meal Gelatinization at High Temperature and Low Moisture. Journal of Food Science. 52 (5): 1372-1376. 1987.

- CABRERA, E.; PINEDA, J.C.; DURAN DE BAZUA, C.; SEGURAJAUREGHI, J. S. & VERNON, E.J. - "Kinetics of Water Diffusion and Starch Gelatinization during Corn Nixtamalization". In: McKenna, B.M. (ed.). Engineering and Foods. v. 1. Elsevier Applied Science Publishers. New York. 1983. p.117-125.
- CHABOT, J.F.; ALLEN, J.E. & HOOD, L.F. - Freeze-etch Ultrastructure of Waxy Maize and Acid Hydrolyzed Maize Starch Granule. Journal of Food Science, 43, 727. 1978.
- CHIANG, B.Y. & JOHNSON, J.A. - Measurement of Total and Gelatinized Starch by Glucoamylase and O-Toluidine Reagent. Cereal Chemistry 54(3): 429-435. 1977.
- COLLISON, R. - "Swelling and gelation of starch" In: RADLEY, J.A. ed. - Starch and its Derivatives. London. Chapman and Hall. 1968.
- COLLISON, R. & CHILTON, W.G. - Starch Gelation as Function of Water Content. Journal of Food Technology. 9: 309-315. 1974.
- D'APPOLONIA, B.L. - Effect of Bread Ingredients on Starch-gelatinization Properties as Measured by Amylograph. Cereal Chemistry. 49: 532-543. 1972.
- DAHLE, L.K. - Wheat Protein - Starch Interaction. I. Some Starch Binding Effects of Wheat - Flour Proteins. Cereal Chemistry 48: 706-714. 1971.
- DONOVAN, J.W. - Phase Transitions of the Starch-Water Systems. Biopolymers. 18, 263-275. 1979.
- DONOVAN, J.W. & MAPES, C.J. - Multiple Phase Transitions of Starches and Nögli Amylodextrins. Starch/Stärke. 32 (6): 190-193. 1983.

- ELIASSON, A.C. - Differential Scanning Calorimetry Studies on Wheat Starch - Gluten Mixtures. I. Effect of Gluten on the Gelatinization of Wheat Starch. Journal of Cereal Science. 1: 199-205. 1983.
- ELIASSON, A.C. - Effect of Water Content on the Gelatinization of Wheat Starch. Starch/Stärke. 32 (8): 270-272. 1980.
- EVANS, I.D. & HAISMANN, D.R. - The effect of Solutes on the Gelatinization Temperature Range of Potato Starch. Starch/Stärke. 34 (7): 224-231. 1982.
- EVERS, A.D. & McDERMOTT, E.E. - Scanning Electron Microscopy of Wheat Starch. II. Structure of Granules Modified by alpha Amylolysis. Stärke, 22, 23. 1970.
- FRENCH, D. - Physical and chemical organization of starch granules: In: WHISTLER, R.L.; PASCHALL, E.F. & BEMILLER, J.N. - Starch: Chemistry and Technology, 2 ed. N.York. Academic Press. 1981.
- GANZ, A.J. - Effect of Sodium Chloride on the Pasting of Wheat Starch Granules. Cereal Chemistry. 42: 429-431. 1965.
- GERMANI, R. - Retrogradação de Géis de Amido de Milho: Influência de Açúcares, Lípidos e Tipo de Amido (Tese de Mestrado) Faculdade de Engenharia de Alimentos-UNICAMP, 109 p. 1981.
- GILBERT, G.A. & SPRAGG, S.P. - "Iodometric Determination of Amylose, Iodine Sorption Blue Value". WHISTLER, R.L.; SMITH, R.J.; BEMILLER, J.N. & WOLFROM, M.L. - Methods in Carbohydrate Chemistry, v. IV. New York. Academic Press. 1964. p.168.
- GREENWOOD, C.T. - "Observation on the Structure of the Starch Granule". In: Polysaccharides in Food. Blanchard, J.M.V. and Mitchell, J.R., eds. Butterworths. London. 1979.

- GROSSMANN, M.V.E. - Efeito da Extrusão Termoplástica na Gelatinização do Amido de Mandioca visando a Produção de Alcool (Tese de Doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP, 124 p. 1986.
- HANES, C.S. - New Phytologist. 36, 189. 1937.
- HELMANN, N.N.; BOESCH, T.F. & MELVIN, E.H. - Starch Granule Swelling in Water Vapor Sorption. J. Am. Chem. Soc., 74: 348-350. 1952.
- HOOD, L.F. - Current Concepts of Starch Structure. Institute of Food Science. Cornell University. Ithaca. N.Y. 1981.
- JASKA, E. - Starch Gelatinization as Detected by Proton Magnetic Resonance. Cereal Chemistry. 48, 437-444. 1971.
- KAINUMA, K. & FRENCH, D. - Nägeli Amulodextrin and its Relationship to Starch Granule Structure. II. Role of Water in Crystallization of B-Starch. Biopolymers. 11, 2241. 1972.
- KHOCH, H. - Problems and Progress in the Making of Licorice Products. Manufr. Confectioner, 52 (10): 42-48, 72-73. 1972.
- KROG, N. - Influence of Food Emulsifiers on Pasting Temperature and Viscosity of Various Starches. Die Stärke. 25 (1): 22-27. 1973.
- KROG, N. - Amylose Complexing Effect of Food Grade Emulsifiers. Stärke, 23, 206-210. 1971
- KUBOTA, K.; HOSOKAWA, Y.; SUZUKI, K. & HOSAKA, H. - Studies on the Gelatinization Rate of Rice and Potatoes Starches. Journal of Science 44: 1394-1397. 1979.
- KUBOTA, K.; HOSOKAWA, K.; SUZUKI, k. & HOSAKA, H. - Studies on the Gelatinization Rate of Rice and Potato Starches. Journal of Food Science. 44: 1934- 1979.

- LAGENDIJK, J. & PENNINGS, H.J.- Relation Between Complex Formation of Starch with Monoglycerides and the Firmness of Bread. Cereal Science Today. 15, 354, 355, 365. 1970.
- LARSSON, K.- Inhibition of Starch Gelatinization by Amylose - Lipid Complex Formation. Starch/Stärke. 32 (4): 125-126. 1980.
- LEACH, H.W. - "Gelatinization of Starch". In: WHISTLER, R.L. & PASCHALL, E.F. - Starch, Chemistry and Technology. v.1, N. York. Academic Press. 1965.
- LEACH, H.W.; McCOWEN, L.D. & SCHOCH, T.J. - Structure of the Starch Granule. I. Swelling and Solubility Patterns of Various Starches. Cereal Chemistry. 36, 534-544. 1959.
- LELIEVRE, J. & MITCHELL, J. - A Pulsed NMR of Some Aspects of Starch Gelatinization. Die Stärke. 4, 113-115. 1975.
- LONGLEY, R.W. & MILLER, B.S. - Note on the Relative Effects of Monoglycerides on the Gelatinization of Wheat Starch. Cereal Chemistry, 48: 81-85. 1971.
- LUGAY, J.C. & JULIANO, B.O. - Cristallinity of Rice Starch and its Fraction in Relation to Gelatinization and Pasting Characteristics. J. Appl. Polymer Science. 9, 3775. 1965.
- MARCHANT, J.L. & BLANSHARD, J.M.V. - Studies of the Dynamics of the Gelatinization of Starch Granules employing a Small Angle Light Scatterring System. Stärke. 30, 257. 1978.
- McCREADY, R.M. & HASSID, W.Z. - The Separation and Quantitative Estimation of Amylose and Amilopectin in Potato Starch. J. Am. Chem. Soc. 65, 1154. 1943.
- McDERMOTT, E.E. - The Properties of Commercial Gluten. Cereal Foods World. 30(2): 169-171. 1985.

- MEDCALF, D.G. & GILLES, K.A. - Effect of a Lyotropic Ion Series on the Pasting Characteristics of Wheat and Corn Starches. Die Starke. 18 (4): 101-105. 1966.
- MILLER, B.S. & TRIMBO, H.B. - Gelatinization of Starch and White Layer Cake Quality. Food Technology. 19: 640. 1965.
- MILLER, B.S.; DERBY, R.I. & TRIMBO, H.B. - A Pictorial Explanation for the Increase in Viscosity of Heated Wheat Starch - Water Suspensions. Cereal Chemistry 50, 271-280. 1973.
- MOK, C.; LEE, S.H.; NAM, Y.J.; MIN, B.Y. - Kinetic Study on the Gelatinization of Barley Starch. Korean Journal of Food Science and Technology. 17(6): 409-414. 1985.
- MORGAN, W.L. - Ind. Eng. Chem. (Anal. Edition). 12, 313. 1940.
- MUSSULMAN, W.C. & WAGONER, J.R. - Electron Microscopy of Unmodified and Acid-Modified Corn Staies. Cereal Chem. 45, 162. 1968.
- OLKKU, J. & RHA, K. - Gelatinization of starch and wheat flour starch - a review. Food Chemistry. 3, 293. 1978.
- OOSTEN, B.J. - Tentative Hypothesis to Explain How Electrolytes Affect the Gelatinization Temperature of Starches in Water. Starch/Stärke. 34 (7): 233-239. 1982.
- OSMAN, E.M. & DIX, M.R. - Effects of Fats and Non-ionic Surface-Active Agents on Starch Pastes. Cereal Chemistry. 37, 464-475 1960.
- PALERMO, J.R. - Gelatinization de Amido e Grão de Sorgo pela Radiação de Microondas (Tese de Mestrado). Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP, 116 p. 1982.
- POMERANZ, Y. - Functional Properties of Food Components. New York. Academic Press. 1965.

- PRAVISANI, C.I.; CALIFANO, A.N. & CALVELO, A. - Kinetics of Starch Gelatinization in Potato. Journal of Food Science. 50: 657-660. 1985.
- REID, D.S. & CHAROENREIN, S. - DSC Studies of the Starch Water Interaction in the Gelatinization Process. Presented at North American Thermal Analysis Society Meeting. San Francisco, CA, Sept. 15-18. 1985.
- ROBIN, J.P.; MERCIER, C.; CHARBONNIERE, R.; GUILBOT, A. - Lintnerized Starches. Gel Filtration and Enzymatic Studies of Insoluble Residue from Prolonged Acid Treatment of Potato Starch. Cereal Chemistry. 51, 389. 1974.
- ROBIN, J.P. - Lintnerized Starches. Chromatographic and Enzymatic Studies on the Insoluble Residues Remaining After the Acid Hydrolyses of Cereal Starches, Particularly Waxy Maize. Stärke, 27, 36. 1975.
- SANDSTEDT, R.M. - Fifty Years of Progress in Starch Chemistry. Cereal Science Today. 10, 305. 1965.
- SANDSTEDT, M. & ABBOTT, R.C. - A Comparison of Methods for Studying the Course of Starch Gelatinization. Cereal Science Today. 9(1): 13-15, 18 e 26. 1964.
- SAVAGE, H.L. & OSMAN, E.M. - Effects of Certain Sugars and Sugar Alcohols on the Swelling of Cornstarch Granules. Cereal Chemistry. 55 (4): 447-454. 1978.
- SCHUSTER, G. & ADAMS, W.F. - Emulsifiers as Additives in Bread and Fine Baked Products. Advances in Cereal Science and Technology. v. VI: 139-242. 1984.
- SHETTY, R.M. & LINEBACK, D.R. - Determining the Degree of Starch Gelatinization. Cereal Chemistry. 51: 364-374. 1974.

- SHUEY, W.C. & TIPPLES, K.H. - The Amylograph Handbook. American Association of Cereal Chemists. St. Paul, Minnesota. 1980.
- SPIES, R.D. & HOSENEY, R.C. - Effect of Sugars on Starch Gelatinization. Cereal Chemistry. 59(2): 128-131. 1982.
- STEVENS, D.J. & ELTON, G.A.H. - Thermal Properties of the Starch/Water System. Die Stärke. 23 (1): 8-11. 1971.
- TAKEDA, C. & HIZUKURI, S. - J. Agric. Chem. Soc. Japan. 48, 663. 1974. Apud LESZCZYNSKI, W. - New Methods for Determination of Starch Gelatinization Temperatures. Starch/Stärke. 39 (11): 375-378. 1987.
- TEKEUCHI, I. - Interaction between protein and starch. Cereal Confectioner. 52(10): 42-48, 72-73. 1972.
- van PUTTE, K.P.A. & van den ENDEN, J. - Pulse NMR as a quick method for the Determination of the Solid Fat Content in Partially Crystallized Fats. Journal of Physics E: Scientific Instruments. 6: 910-912. 1973
- VARRIANO-MARSTON, E.; KE, V.; HUANG, G. & PONTE Jr, J. - Comparison of Methods to Determine Starch Gelatinization in Bakery Foods. Cereal Chemistry 57(4): 242-248. 1980.
- WADDINGTON, D.- Determination of the Solid Phase Contents in Fats using the BRUKER minispec p 201. Unilever Research Laboratory Minispec Application Note n^o. 8. Sharnbrook-Bedfordshire. England. 1977.
- WATSON, S.A. - "Determination of Starch Gelatinization Temperature". In: WHISTLER, R.L. IV. Starch.- Methods in Carbohydrate Chemistry. New York. Academic Press. 1964. p. 240-242.

- WIRAKARTAKUSUMAH, M.A. - Kinetics of Starch Gelatinization and Water Absorption in Rice, Ph.D.Thesis, Wisconsin (USA), 1981, 329 p.
- WOLF, M.J. - Wheat Starch Isolation. Methods in Carbohydrates Chemistry. V. 4. Academic Press. N. Y. 1964.
- WOLFROM, M.L. - Methods in Carbohydrate Chemistry v.IV. New York. Academic Press. 1964. p. 168.
- WOOTTON, M.; WEEDON, D. & MUNCK, N. - A Rapid Method for Estimation of Starch Gelatinization in Processed Foods. Food Technol. in Australia. 23, 612. 1971.
- WOOTTON, M. & BAMUNUARACHCHI, A. - Application of Differential Scanning Calorimetry to Starch Gelatinization. II.Effect of Heating Rate and Moisture Level. Starch/Stärke. 31(8): 262-264. 1979.