

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Parecer

Este exemplar corresponde a replaca
final da tese defendida por Elisabete
Salay e aprovada pela comissão julga-
dora em 30.10.85.

Luiz R. Cicero

Presidente da Banca

Campinas, 30 de outubro/85.

Produção, caracterização e propriedades

de pasta de amido fosfatado

obtido por extrusão

ELISABETE SALAY

Engenheiro de Alimentos

21/85

Prof. Dr. César Francisco Ciacco

Orientador

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Ali-
mentos da Universidade Estadual de Campinas, para
obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Ali-
mentos

"Α ελα πρῶπρια"

AGRADECIMENTOS

Ao professor César Francisco Ciacco, pela orientação e dedicação durante o decorrer da pesquisa.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho.

As pessoas que colaboraram diretamente com a tese: Ingrid (pela tradução dos trabalhos em alemão), Hélio (pelas fotos), Wilson (pelos gráficos), Sílvia (pela datilografia), Elô (pela revisão), Carlos, Celina, Bianc, Eduardo, Elci, Elizete, Honório, Horácio, Nilo, Norma, Valdecir, Vitória e Zê (pela colaboração na parte experimental).

As pessoas que ajudaram indiretamente: Carlos, Dione, Cristina, Nádia, Adriana, Alexandre, Plínio, Marlene, Cosme, Natalina, Susy, Angélica, Vilma, Forster, Serrano, Sérgio, Marcão, Edson, Ana, Chica, Deni, Dulcídio, Piu, Rosana, Nelson e Wilson.

À FAPESP e ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo.

À Associação Brasileira da Indústria de Alimentação pela colaboração na impressão da tese.

ÍNDICE

	Página
AGRADECIMENTOS.....	ii
ÍNDICE DE TABELAS.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
RESUMO.....	xii
SUMMARY.....	xiv
I - INTRODUÇÃO.....	01
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	03
A - Amido fosfatado.....	03
1. Reação de esterificação de amido com sais inorgâ- nicos de fósforo.....	03
2. Variáveis que influenciam a reação.....	05
3. Processos para a produção de amido fosfatado.....	06
4. Purificação de amido fosfatado.....	08
5. Propriedades de amido fosfatado.....	08
6. Utilização de amido fosfatado.....	10
B - Extrusão.....	10
1. Aspectos gerais.....	10
2. Variáveis do processo.....	11
2.1. Temperatura de extrusão.....	12
2.2. Umidade do produto.....	12
2.3. Velocidade e configuração da rosca.....	13
2.4. Diâmetro da matriz.....	13
3. Produção de amido fosfatado no extrusor de cozi- mento.....	14

C - Efeito de ingredientes e concentração de amido nas propriedades de pasta.....	14
1. Efeito da concentração de amido.....	14
2. Efeito do pH.....	15
3. Efeito de sacarose.....	16
4. Efeito de cloreto de sódio.....	16
III - MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
A - Materiais.....	18
1. Matéria prima.....	18
2. Reagentes e ingredientes.....	18
3. Aparelhos e equipamentos.....	18
B - Métodos de processamento.....	19
1. Produção do amido fosfatado obtido pelo processo convencional.....	19
2. Purificação do amido fosfatado obtido pelo processo convencional.....	19
3. Extrusão.....	20
3.1. Efeito da temperatura de extrusão nas características dos amidos fosfatados.....	23
3.2. Efeito da concentração de TPS nas características dos amidos fosfatados.....	23
3.3. Efeito do pH da dispersão nas características dos amidos fosfatados.....	24
4. Secagem dos produtos extrusados.....	24
5. Moagem dos produtos extrusados.....	24
6. Purificação dos produtos extrusados.....	25

C - Métodos analíticos.....	25
1. Proteína.....	25
2. Cinzas.....	25
3. Gordura.....	25
4. Fibra.....	26
5. Amido.....	26
6. Amilose.....	26
7. Índice de acidez.....	26
8. Fósforo total.....	26
9. Testes de retrogradação.....	29
10. Claridade de pasta.....	29
11. Índice de solubilidade em água (ISA) e índice de absorção em água (IAA).....	29
12. Efeito de ingredientes e concentração de amido nas propriedades de pasta.....	30
12.1. Efeito da concentração de amido.....	31
12.2. Efeito do pH.....	31
12.3. Efeito de sacarose.....	32
12.4. Efeito de cloreto de sódio.....	32
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
A - Caracterização da matéria prima.....	33
B - Caracterização do amido fosfatado obtido pelo processo convencional e amido extrusado sem TPS.....	33
C - Efeito das variáveis do processo de extrusão nas características dos amidos fosfatados.....	38
1. Efeito da temperatura de extrusão.....	38

2. Efeito da concentração de TPS.....	42
3. Efeito do pH da dispersão.....	45
 D - Efeito de ingredientes e concentração de amido nas propriedades de pasta.....	 49
1. Efeito da concentração de amido.....	49
2. Efeito do pH.....	57
3. Efeito de sacarose.....	66
4. Efeito de cloreto de sódio.....	73
 V - CONCLUSÕES.....	 80
 VI - BIBLIOGRAFIA.....	 81

ÍNDICE DAS TABELAS

	Página
1. Parâmetros fixos do processo de extrusão.....	22
2. Composição centesimal do amido de milho.....	34
3. Características do amido de milho.....	35
4. Características do amido fosfatado obtido pelo processo convencional e amido extrusado a 130°C sem TPS.....	36
5. Efeito da temperatura de extrusão no torque do equipamento e características dos amidos fosfatados produzidos com concentração inicial de TPS de 4,5 g/100 mL de água e pH 8,5..	39
6. Testes de retrogradação dos amidos extrusados a 130°C com e sem TPS.....	41
7. Efeito da concentração de TPS no torque do equipamento e características dos amidos fosfatados produzidos a 130°C e pH 8,5.....	43
8. Testes de retrogradação das amostras extrusadas a 130°C e pH 8,5 com diferentes concentrações de TPS.....	44
9. Efeito do pH da dispersão nas características dos amidos fosfatados obtidos a 130°C e com concentração de TPS de 1,4 g/100 mL de água.....	46
10. Testes de retrogradação das amostras extrusadas a 130°C com concentração de TPS de 1,4 g/100 mL de água em diferentes valores de pH....	47
11. Efeito da concentração das suspensões dos amidos nas propriedades viscoamilográficas.....	55

12. Efeito do pH nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido de milho a 8,0 g/100 mL de água.....	58
13. Efeito do pH nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido fosfatado obtido pelo processo convencional a 7,0 g/100 mL de água.....	60
14. Efeito do pH nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido extrusado com TPS a 10,0 g/100 mL de água....	62
15. Efeito do pH nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido extrusado sem TPS a 10,0 g/100 mL de água....	64
16. Efeito da concentração de sacarose nas propriedades viscoamilográficas das suspensões dos amidos.....	71
17. Efeito da concentração de cloreto de sódio nas propriedades viscoamilográficas das suspensões dos amidos.....	78

ÍNDICE DAS FIGURAS

	Página
1. Esquema simplificado do extrusor de cozimento: A(alimenta- dor), R (resfriamento), 1, 2 e 3 (zonas de aquecimento) e M (matriz) (VILELA, 1983).....	21
2. Pastas a 6% (P:V de água) do amido extrusado com TPS a pH 8,5 (GS de 0,0035) (C), a pH 5,5 (GS de 0,0022) (B) e sem TPS (A) armazenadas 1 dia a 21°C.....	48
3. Pastas a 6% (P:V de água) do amido extrusado com TPS a pH 8,5 (GS de 0,0035) (C), a pH 5,5 (GS de 0,0022) (B) e sem TPS (A) armazenadas 1 dia a 30°C.....	48
4. Efeito da concentração da suspensão do amido de milho nas propriedades viscoamilográficas.....	50
5. Efeito da concentração da suspensão do amido fosfatado ob- tido pelo processo convencional nas propriedades viscoami- lográficas.....	51
6. Efeito da concentração da suspensão do amido extrusado com TPS nas propriedades viscoamilográficas.....	52
7. Efeito da concentração da suspensão do amido extrusado sem TPS nas propriedades viscoamilográficas.....	53
8. Relação entre o logaritmo da viscosidade máxima e o lo- garitmo da concentração das suspensões do amido de milho (1), amido fosfatado obtido pelo processo convencional (2), amido extrusado com TPS (3) e amido extrusado sem TPS (4).	54

9. Efeito do pH nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido de milho a 8,0 g/100 mL de água.....	59
10. Efeito do pH nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido fosfatado obtido pelo processo convencional a 7,0 g/100 mL de água.....	61
11. Efeito do pH nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido extrusado com TPS a 10,0 g/100 mL de água.	63
12. Efeito do pH nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido extrusado sem TPS a 10,0 g/100 mL de água.	65
13. Efeito da concentração de sacarose nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido de milho a 8,0 g/100 mL de solução de sacarose.....	67
14. Efeito da concentração de sacarose nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido fosfatado obtido pelo processo convencional a 7,0 g/100 mL de solução de sacarose.....	68
15. Efeito da concentração de sacarose nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido extrusado com TPS a 10,0 g/100 mL de solução de sacarose.....	69
16. Efeito da concentração de sacarose nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido extrusado sem TPS a 10,0 g/100 mL de solução de sacarose.....	70
17. Efeito da concentração de cloreto de sódio nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido de milho	

a 8,0 g/100 mL de solução de cloreto de sódio.....	74
18. Efeito da concentração de cloreto de sódio nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido fosfatado obtido pelo processo convencional a 7,0 g/100 mL de solução de cloreto de sódio.....	75
19. Efeito da concentração de cloreto de sódio nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido extrusado com TPS a 10,0 g/100 mL de solução de cloreto de sódio.....	76
20. Efeito da concentração de cloreto de sódio nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido extrusado sem TPS a 10,0 g/100 mL de solução de cloreto de sódio.....	77

RESUMO

Amido de milho fosfatado foi produzido no extrusor Brabender tipo 20 D-N em diferentes temperaturas de extrusão, concentração de tripolifosfato de sódio (TPS) e pH. Estes produtos foram caracterizados pela determinação do grau de substituição (GS), índice de absorção de água (IAA), índice de solubilidade em água (ISA), claridade de pasta e testes de retrogradação. As propriedades de pasta e efeitos de ingredientes e concentração de amido nestas foram verificadas para o amido fosfatado com GS de 0,0022 produzido a 130°C com 1,4 g de TPS /100 mL de água e pH 5,5. Algumas das determinações citadas foram feitas com o amido de milho, amido de milho fosfatado obtido pelo processo convencional e amido de milho extrusado sem TPS.

Os valores de GS não apresentaram diferenças marcantes nos produtos extrusados a 130, 145, 160 e 175°C (GS entre 0,0030 e 0,0022), aumentando na temperatura de 200°C (GS de 0,0053). Os valores do IAA não mostraram variações significativas em função da temperatura de extrusão, enquanto que o ISA alcançou um máximo a 175°C. Não foram observadas diferenças marcantes na claridade das pastas dos produtos extrusados a 130, 145, 160 e 175°C. A pasta mais clara foi a do produto obtido na temperatura de extrusão de 200°C. As pastas dos amidos fosfatados obtidos neste ensaio não apresentaram ou mostraram pouca tendência à retrogradação em 17 dias de estocagem. Foi notado que o GS influenciou, principalmente, a claridade de pasta e tendência à retrogradação. Por outro lado, o processo de extrusão afetou os valores do IAA e ISA, independentemente da presença de TPS.

No estudo do efeito da concentração de TPS nas características dos amidos fosfatados foi verificado que aumentos na concentração de TPS até 1,4 g/100 mL de água foram acompanhados por acréscimos no GS. Acima desta concentração não foram observadas modificações no

GS (0,0035) do amido extrusado a 130°C. O IAA e ISA foram semelhantes, enquanto que a claridade de pasta e tendência à retrogradação foram influenciadas pelo GS do produto.

Amido fosfatado produzido a pH 8,5 apresentou maior GS (0,0035) que a pH 5,5 (GS de 0,0022). A semelhança dos resultados obtidos com variações na concentração de TPS, os amidos fosfatados produzidos em diferentes valores de pH não mostraram diferenças significativas nos valores de ISA e IAA, enquanto que a claridade de pasta e tendência à retrogradação foram influenciadas pelo GS do produto.

As propriedades de pasta do amido fosfatado obtido por extrusão (GS de 0,0022), comparadas com as dos outros amidos, em diferentes concentrações da amostra, valores de pH e quantidades de sacarose e cloreto de sódio, mostraram que a introdução de grupos fosfatos não modificou significativamente estas propriedades, sendo estas, entretanto, influenciadas pelo processo de extrusão. A viscosidade máxima da pasta deste amido foi alterada principalmente pela concentração de amido na suspensão e presença de sacarose. Diferentes valores de pH e concentrações de cloreto de sódio não mudaram significativamente as propriedades viscoamilográficas deste produto.

SUMMARY

Corn starch phosphate was produced from corn starch in the extruder Brabender type 20 D-N at different temperatures of extrusion, sodium tripolyphosphate concentration (STP) and pH. These products were characterized by determination of: degree of substitution (DS), water absorption index (WAI), water solubility index (WSI), paste clarity and retrogradation tests. The paste properties and the effects of the ingredients and starch concentrations on these properties were verified for the starch phosphate with a DS of 0.0022 produced at 130°C with 1.4 g of TPS/100 mL of water and pH 5.5. Some of the above determinations were also carried out on the original corn starch, a corn starch phosphate obtained by the conventional process and on extruded corn starch without TPS.

The DS values did not present marked differences in the products extruded at 130, 145, 160 and 175°C (DS between 0.0030 and 0.0022), but rose in that extruded at 200°C (DS of 0.0053). The WAI values did not show significant variation with the different extrusion temperatures, while the WSI reached a maximum at 175°C. Marked differences were not observed in the paste clarity of the products extruded at 130, 145, 160 e 175°C. The clearest paste was obtained at an extrusion temperature of 200°C. The starch phosphate pastes obtained in this assay showed little or no tendency to retrograde during seventeen days of storage. It was observed that the main influence of the DS was on the paste clarity and the retrogradation tendency. On the other hand, the WAI and WSI values were affected by the extrusion process, independently of the presence of STP.

In the study of the effect of STP concentration on the starch phosphate characteristics, it was verified that increases in the STP concentration up to 1.4 g/100 mL of water were followed by

increases in the DS. Above this concentration changes were not observed in the DS (0.0035) of the extruded starch at 130°C. The WAI and WSI values were constant, while the paste clarity and the tendency to retrograde were influenced by the DS of the product.

Phosphate starch produced at pH 8.5 presented a greater DS (0.0035) than that produced at pH 5.5 (DS of 0.0022). Giving similar results to those obtained by varying the STP concentration, the phosphate starches produced at different pH values showed no significant variations in their WSI and WAI values, although the paste clarity and retrogradation tendencies were influenced by the DS of the products.

When comparing the properties of others starches, with those of the phosphate starch pastes obtained by extrusion (DS of 0.0022) and used at different sample concentrations, pH values and sodium chloride and sucrose concentrations, it was shown that the introduction of phosphate groups did not significantly change these properties, which were, however, influenced by the extrusion process. The maximum paste viscosity of this starch was mainly altered by the starch concentration in the suspension and the presence of sucrose. Different pH values and sodium chloride concentrations did not significantly change the viscoamylographic properties of this product.

I - INTRODUÇÃO

A estrutura natural do grânulo de amido restringe, de certo modo, sua utilização na indústria de alimentos. Em consequência disto, pesquisas têm sido conduzidas objetivando alterar suas propriedades de maneira a torná-lo susceptível de ser utilizado em certos sistemas alimentícios. A esterificação por tripolifosfato de sódio modifica a estrutura do amido deixando suas pastas mais viscosas, claras, longas e coesivas, com pouca ou nenhuma tendência à retrogradação e, conseqüentemente, maior estabilidade a ciclos de congelamento e descongelamento.

O extrusor de cozimento tem sido utilizado principalmente para gelatinizar o amido e, portanto, torná-lo solúvel em água à temperatura ambiente.

O processo convencional para a produção de amido fosfatado consiste basicamente em aquecer (110-160°C) uma mistura de amido e sais de fósforo, com baixo teor de umidade. Por outro lado, amido com baixo teor de umidade tem sido extrusado nestas temperaturas. A similaridade entre as condições usadas nestes processos sugere ser possível fosfatar o amido pelo processo de extrusão.

Esta pesquisa teve como objetivo a fosfatação do amido de milho, através do processo de extrusão e sua caracterização. Os valores de grau de substituição, índice de absorção e solubilidade em água, claridade de pasta e testes de retrogradação dos amidos fosfatados foram estudados em função das diferentes condições de processamento (temperatura de extrusão, concentração de tripolifosfato de sódio e pH).

As propriedades de pasta dos amidos foram estudadas em diferentes concentrações da amostra, valores de pH e quantidades de

sacarose e cloreto de sódio.

Para efeito de comparação, algumas das determinações foram realizadas com amido de milho, amido de milho fosfatado obtido pelo processo convencional e amido de milho extrusado sem tripoli-fosfato de sódio.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A - Amido fosfatado

1. Reação de esterificação de amido com sais inorgânicos de fósforo

As moléculas dos constituintes do amido contêm em média, um grupo alcoólico primário (no carbono 6) e dois secundários (nos carbonos 2 e 3) que são sítios potenciais para a formação de ésteres (PETERSEN, 1975). A reação de esterificação do amido por grupos fosfatos pode produzir diferentes compostos que são, geralmente, divididos em duas classes: a) monoéster do ácido fosfórico no qual um grupo hidroxila do amido é esterificado com somente uma das três funções ácidas do ácido fosfórico, e b) misturas de mono-, di- e triésteres do ácido fosfórico nas quais mais do que uma das funções ácidas do ácido fosfórico estão esterificadas. Os monoésteres têm sido referidos como amido fosfatado e os poliésteres como diamido fosfatado (HAMILTON & PASCHALL, 1967).

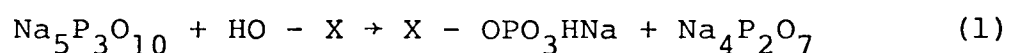
A distribuição dos grupos fosfatos nas unidades de glicose do amido modificado por reação com tripolifosfato de sódio, obtida por GRAMERA, HEEREMA & PARRISH (1966), foi a seguinte: C2 - 28%, C3 - 9% e C6 - 63%.

De acordo com KITE (1971) a formação de amido ou diamido fosfatado depende da natureza do sal utilizado, sendo o primeiro preparado pela reação de amido com sais de orto-, piro- ou tripolifosfato. Por outro lado, BYKOVA et al. (1969) e SCHIRMER (1982) encontraram que amidos esterificados por uma mistura de fosfato mono- e dibásico de sódio, em determinadas temperaturas, apresentaram ligações di- e triésteres quando o tempo de reação foi superior ao tempo necessário para que o derivado de amido atingisse o máximo

grau de substituição⁽¹⁾. Estes trabalhos mostraram que o tipo de éster formado depende não só da natureza dos sais, como também das condições da reação.

Atualmente, amido fosfatado tem sido preparado sob certas condições de reação com sais de orto-, piro-, tripolifosfato ou misturas destes reagentes.

Embora o mecanismo da reação de esterificação do amido por TPS ainda não esteja bem esclarecido, existem hipóteses sobre sua ocorrência. Segundo ROBERTS (1965) a reação de tripolifosfato de sódio com amido, a temperaturas elevadas e baixos níveis de umidade, seria semelhante à hidrólise deste íon em água, onde os grupos hidroxilas do amido atuariam de maneira similar à água (eq. 1).



onde: X = H ou resíduo de unidades de glicose da amilose ou amilopectina.

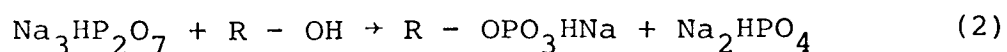
De acordo com alguns autores (ROBERTS, 1965 e GREENFIELD & CLIFT, 1975) a hidrólise de TPS em água é catalisada por íons hidrogênios. Por outro lado, NIERLE (1969) constatou que a reação de esterificação do amido com TPS ocorre com maior intensidade em pH alcalino. A comparação destes trabalhos sugere que o efeito do pH na reação de esterificação do amido com TPS poderia ser no mecanismo da reação e/ou na modificação da estrutura do grânulo de amido.

KERR & CLEVELAND (1959) sugeriram que o TPS deve atuar como um anidrido ácido, participando de uma reação de troca com os grupos hidroxilas do amido, semelhantemente ao anidrido acético.

(1) O grau de substituição (GS) indica o número de grupos hidroxilas esterificados em cada unidade de glicose (FLECHE, 1979).

Neste caso, a reação seria mais intensa em pH alcalino.

Tanto KERR et al. (1959) como ROBERTS (1965) afirmaram que o íon pirofosfato, produto da reação de esterificação (eq. 1) ou da degradação térmica do TPS, reage com amido formando ésteres de fosfato, da mesma maneira que o TPS (eq. 2).



onde: R = resíduo de unidades de glicose da amilose ou amilopectina.

2. Variáveis que influenciam a reação

Apesar do mecanismo da reação de esterificação do amido por TPS ainda não estar totalmente esclarecido tem sido reportado que fatores como temperatura e tempo de reação, pH do meio, concentração de TPS e tipo do amido influenciam no grau de substituição do amido fosfatado.

A faixa de temperatura entre 110 e 160°C tem sido utilizada para a fosfatação do amido por vários autores, entre os quais KERR et al. (1959, 1962 e 1964), PASCHALL (1964), NIERLE (1969) e BERGTHALLER (1971). NIERLE (1969) verificou que a viscosidade máxima de pastas de amido fosfatado esterificado por TPS foi maior quando a reação foi feita a 150°C que a 140 e 160°C.

KERR et al. (1959) e BERGTHALLER (1971) observaram que o aumento do tempo de reação promoveu uma elevação no grau de substituição de amido esterificado por TPS. Geralmente o tempo de reação utilizado foi entre 20 e 120 min (KERR et al., 1959, 1962 e 1964; PASCHALL, 1964; NIERLE, 1969 e BERGTHALLER, 1971).

Um aumento do grau de substituição de amido fosfatado, com o aumento da concentração de TPS foi observado por KERR et al.

(1959) e BERGTHALLER (1971). Por outro lado, NIERLE (1969) não observou variações significantes em amilogramas de amido fosfatado obtido com diferentes concentrações de TPS.

A faixa de pH entre 4,0 e 11,5 foi sugerida por KERR et al. (1959) para a produção de amidos fosfatados. De acordo com estes autores, valores de pH menores que 4,0 promovem a hidrólise do amido, enquanto valores de pH maiores que 11,5 possibilitam a degradação alcalina do amido, hidrólise de polifosfatos e outras reações que resultam na diminuição da eficiência da esterificação. Estes autores propuseram valores de pH entre 7,0 e 9,0, quando TPS for utilizado para reagir com amido. NIERLE (1969) encontrou que as reações de esterificação do amido com TPS a pH 7,5, 8,5 e 9,5 resultaram em produtos contendo 0,12, 0,18 e 0,36% de fósforo ligado, respectivamente.

KERR et al. (1959) observaram que amido de sorgo esterificado nas mesmas condições que amido de milho, apresentou um grau de substituição maior.

3. Processos para a produção de amido fosfatado

Amido fosfatado tem sido obtido principalmente por processos convencionais. Entretanto, novos processos que buscam fornecer melhores propriedades a este produto e, também, simplificar o processo têm sido relatados.

O processo convencional foi utilizado por vários autores: KERR et al. (1959, 1962 e 1964), PASCHALL (1964), NIERLE (1969) e BERGTHALLER (1971) e consiste, essencialmente, no tratamento térmico de uma mistura com baixo teor de umidade de amido e TPS. Neste processo, cerca de 100 g de amido são misturadas com uma solução aquosa contendo de 1 a 20 g de TPS. A dispersão é, a seguir, fil-

trada e o resíduo seco em temperatura de aproximadamente 45°C. Esta mistura é então aquecida, preferencialmente com agitação, a temperatura entre 110 - 160°C por tempo de 1 a 2 h.

KERR et al. (1959, 1962 e 1964) e JONASON (1973) secaram a mistura de amido e solução aquosa de TPS em secador de rolos ou "spray drier" e, posteriormente, submeteram o produto ao tratamento térmico. Os amidos fosfatados foram de qualidade superior aos obtidos convencionalmente.

HAY & MORK (1966) propuseram dois processos contínuos e um em batelada, para a produção de amido fosfatado. Em todos estes processos um fluxo de gás inerte, aquecido à temperatura de reação, foi passado através de amido contendo fosfato inorgânico e não mais que 20% de umidade. Os produtos resultantes não apresentaram cor indesejável e suas dispersões aquosas a 5% possuíam viscosidade de 100.000 cps, contra 30.000 - 40.000 cps dos amidos fosfatados obtidos pelo processo convencional.

Posteriormente, HAY (1968) apresentou outro processo contínuo para fosfatação de amido. Neste processo uma mistura de amido e sais inorgânicos de fósforo com 20,0% de umidade foi aquecida a 120 - 175°C por aproximadamente 1 h em uma carcaça cilíndrica aquecida por tubos internos com óleo. O movimento circular da carcaça e um fluxo de ar em contra corrente ao da mistura proporcionaram um produto mais alvo e homogêneo.

KERR et al. (1959, 1962 e 1964) secaram em "spray drier" uma mistura de amido e pirofosfato de sódio a pH 7,0. Neste processo, 0,06% de fósforo foi introduzido no amido. O produto apresentou melhores propriedades coloidais, odor e sabor quando comparado a amido seco em "spray drier" sem pirofosfato. Um produto

semelhante foi obtido quando pirofosfato de sódio foi substituído por tripolifosfato de sódio.

4. Purificação de amido fosfatado

Amido fosfatado tem sido purificado com o objetivo de aumentar a viscosidade das pastas destes produtos e eliminar compostos coloridos indesejáveis. Segundo SIETSEMA & MANDELL (1962) a pasta do amido fosfatado purificado é mais viscosa devido à eliminação de sais de fósforo que não reagiram com o amido e de outras impurezas presentes.

Para amidos fosfatados insolúveis em água, o processo de purificação tem sido feito lavando-se exaustivamente o produto com água destilada (SMITH & CARUSO, 1964).

De acordo com SIETSEMA & TROTTER (1959) e a INTERNATIONAL MINERALS & CHEMICAL CORPORATION (1961) a purificação de amido fosfatado solúvel em água pode ser feita com soluções aquosas de etanol ou metanol nas concentrações de 35 - 65% (V:V). Amido fosfatado na sua forma ácida pode ser obtido pela acidificação da solução alcoólica, KODRAS (1961).

SIETSEMA (1962) e SIETSEMA et al. (1962) conseguiram reduzir a quantidade de álcool da solução de lavagem através da passagem de cloro gasoso pela dispersão.

5. Propriedades de amido fosfatado

Amidos fosfatados produzidos a partir da reação com TPS têm sido obtidos com grau de substituição inferior a 0,08 (KERR et al., 1957, 1962 e 1964; PASCHALL, 1967; NIERLE, 1969 e BERGTHALLER, 1971). A introdução dos grupos fosfatos muda as característi-

cas de amidos tornando suas pastas mais viscosas, claras, longas, coesivas, com pouca ou nenhuma tendência à retrogradação e consequentemente, com maior estabilidade a ciclos de congelamento e descongelamento (HAMILTON et al., 1967). Devido aos relativamente baixos graus de substituição estes derivados de amido são insolúveis em água a temperatura ambiente, exceto, quando no processo de produção ocorra a gelatinização. Dados da literatura mostram que para um certo tipo de amido, as propriedades citadas dependem do grau de substituição e do processo utilizado para a produção do amido fosfatado (KERR et al., 1959, 1962 e 1964).

KERR et al. (1959, 1962 e 1964) encontraram que amidos fosfatados com GS de 0,03 apresentaram propriedades levemente diferentes quando preparados em diferentes condições. Estas diferenças foram mais marcantes na tendência à retrogradação destas pastas.

BERGTHALLER (1971) observou um incremento da viscosidade máxima nos amilogramas de amidos fosfatados de acordo com o aumento da quantidade de grupos fosfatos ligados no amido. A estabilidade do gel e a temperatura de gelatinização sofreram menor influência.

Amidos fosfatados com baixo GS foram produzidos por CRUZ (1982) a partir de amido de milho ou chuchu e tripolifosfato de sódio. Os amilogramas destes produtos apresentaram temperatura de viscosidade máxima e tendência à retrogradação menores e viscosidade máxima maior que os amidos não modificados.

HEYNS & MAHLMANN (1981) estudaram a digestibilidade "in-vitro" e "in-vivo" de diferentes amidos modificados por fosfatos com baixos GS. Os autores concluíram que estes compostos são degradados e utilizados pelo organismo por mecanismos semelhantes aos de amido "in natura".

6. Utilização de amido fosfatado

Amido fosfatado tem sido utilizado como agente espesante, substituindo gomas naturais em molhos, sopas, mostardas, recheios de torta e alimentos infantis (HAMILTON et al., 1967 e RADLEY, 1976).

Devido ao aumento da estabilidade de pastas a ciclos de congelamento e descongelamento, o amido fosfatado tem sido empregado em alimentos congelados (HAMILTON et al., 1967). Este produto pode ser também utilizado como estabilizante: em emulsões de óleo em água (KLOSTERMANN, 1963), em bebidas de cacau (RYBAKOVA et al., 1972) e na produção de maionese (KOPTELOVA et al., 1974).

Além destes, o amido fosfatado foi empregado em diversos processamentos de alimentos: creme de milho enlatado, KERR et al., 1962); tratamento de água residual do processamento de alimentos (BODE, 1963); bolos (HUGHES, BEDENK & HOWARD, 1965); pão (BERGTHALLER & STEPHAN, 1970); queijos (ROHLFS, KOCH & SCHEURER, 1970) e tratamento de tripa natural (KOCH & MAEDER, 1971).

Não existe, ainda, na Legislação Brasileira, normas especificando quantidades e grau de substituição para utilização de amidos fosfatados em alimentos. As normas européias, segundo KOCH, BOMMER & KOPPERS (1982), fixam o teor de fósforo em 0,4%.

B - Extrusão

1. Aspectos gerais

O extrusor de rosca única foi primeiramente aplicado na indústria de alimentos em 1935, na produção de pastas alimentícias (ROSSEN & MILLER, 1973). Desde esta época, uma intensa utilização

deste equipamento tem ocorrido no processamento de alimentos, utilização esta grandemente intensificada pela introdução do extrusor de cozimento.

Quando o extrusor de cozimento é empregado, energia mecânica e térmica são fornecidas ao produto. Para que isto ocorra, o alimento é forçado através de um cilindro aquecido por uma rosca sem fim que o conduz a uma matriz com diâmetro inferior ao do cilindro e, portanto, restringe o fluxo de material.

Ultimamente têm sido propostas modificações nos componentes do extrusor (na rosca, matriz e cilindro) com o objetivo de alterar as características do produto final (EL DASH, 1982a, b).

Durante o processo de extrusão o amido sujeito à ação de energia térmica e mecânica pode sofrer desde uma parcial até completa quebra dos grânulos, provocando a sua gelatinização (MEUSER, 1984). Além da gelatinização, a formação de oligossacarídeos com baixo peso molecular foi encontrada por CHIANG & JOHNSON (1977) em amido de trigo, MERCIER (1977) em amido de batata e OWUSU-ANSAH, VOORT & STANLEY (1983) em amido de milho. Entretanto, MERCIER & FEILLET (1975) não observaram a presença destes produtos em diferentes amidos de cereais extrusados. Este fato, como colocou OWUSU-ANSAH et al. (1983), pode ter ocorrido devido as diferentes condições de processamento utilizadas nos trabalhos.

2. Variáveis do processo

Para um certo tipo de amido, a influência do processo de extrusão nas características do produto extrusado são determinadas pelo extrusor utilizado e pelas variáveis do processo, os quais modificam a quantidade e tipo de energia (mecânica ou térmica) introduzida no produto. De acordo com MEUSER (1984) as variáveis mais

importantes do processo de extrusão são: temperatura de extrusão, velocidade e configuração de rosca, diâmetro da matriz e fluxo de alimentação.

2.1. Temperatura de extrusão

Temperaturas de extrusão na faixa de 65 a 250°C têm sido utilizadas por diversos autores na extrusão de amidos e farinhas (MERCIER et al., 1975; CHIANG et al. 1977; MERCIER, 1977; MERCIER et al., 1980; FAUBION & HOSENEY, 1982; EL DASH, GONZALEZ & CIOL, 1983; OWUSU-ANSAH et al., 1983; GOMEZ & AGUILERA, 1984 e OWUSU-ANSAH & VOORT, 1984).

MERCIER et al. (1975), MERCIER (1977), MERCIER et al. (1980) e EL DASH et al. (1983) observaram que o índice de absorção em água e o grau de gelatinização atingiram um máximo a determinada temperatura de extrusão. O índice de solubilidade em água, por outro lado, aumentou com a elevação da temperatura de extrusão.

Trabalhando com farinha de trigo, CHIANG et al. (1977) observaram um aumento no grau de gelatinização com a elevação da temperatura de extrusão. É possível que os resultados encontrados por estes autores tenham sido decorrentes das baixas temperaturas de extrusão (máxima 100°C) e/ou outras condições de processos.

2.2. Umidade do produto

MERCIER et al. (1975), CHIANG et al. (1977); MERCIER (1977); MERCIER et al. (1980); FAUBION et al. (1982); EL DASH et al. (1983); OWUSU-ANSAH et al. (1983); GOMEZ et al. (1984) e OWUSU-ANSAH et al. (1984) extrusaram produtos amiláceos com umidade dentro da faixa de 7,6 a 28,5%.

EL DASH et al.. (1983) E GOMEZ et al.. (1984) relataram que maiores valores do grau de gelatinização de amido de milho podem ser obtidos com produtos extrusados com baixos teores de umidade. GOMEZ et al.. (1984) observaram ainda que uma redução na umidade do produto provocava um aumento no índice de solubilidade em água e uma diminuição no índice de absorção em água. Entretanto, CHIANG et al.. (1977) encontraram um maior grau de gelatinização do amido de trigo com elevação do teor de umidade do produto.

O teor de umidade do amido a ser extrusado, tem influenciado também no grau de expansão do produto. FAUBION et al.. (1982), GOMEZ et al.. (1984) e OWUSU-ANSAH et al.. (1984) encontraram que com o aumento da umidade a expansão do amido extrusado foi menor.

2.3. Velocidade e configuração da rosca

A velocidade da rosca, segundo OWUSU-ANSAH et al.. (1983) influenciou menos o grau de gelatinização de amido de milho do que a temperatura de extrusão e umidade do produto. EL DASH et al.. (1983) observou que esta variável foi significativa para a modificação do grau de gelatinização de amido de milho, quando este produto foi extrusado a altos níveis de umidade. Uma pequena elevação da velocidade da rosca provocou um aumento no grau de gelatinização.

OWUSU-ANSAH et al.. (1983) observaram o máximo grau de gelatinização a temperatura de extrusão de 100°C quando uma rosca com perfil de alta pressão foi utilizada. Empregando-se uma rosca com perfil de baixa pressão esta temperatura aumentou significativamente.

2.4. Diâmetro da matriz

CHIANG et al.. (1977) observaram uma diminuição no grau de

gelatinização de amido de farinha de trigo com o aumento do diâmetro da matriz.

3. Produção de amido fosfatado no extrusor de cozimento

Na literatura não foram encontrados estudos sobre a reação de esterificação do amido com sais de fósforo inorgânicos, durante o processo de extrusão. Entretanto, as operações envolvidas na obtenção de amido fosfatado por processos convencionais (KERR et al., 1959, 1962 e 1964 e PASCHALL, 1964) em conjunção com as condições do processo de extrusão (MERCIER, 1977; EL DASH, 1982 a, b e MEUSER, 1984) sugerem ser possível fosfatar o amido por este processo.

C - Efeito de ingredientes e concentração de amido nas propriedades de pasta

Pastas de diferentes amidos em água apresentam características definidas. Entretanto, quando presentes em um sistema alimentício o comportamento de um certo tipo de amido é influenciado por diversos fatores, dentre eles: concentração do amido e tipos e quantidades de ingredientes adicionados.

1. Efeito da concentração de amido

De acordo com RASPER (1980) o logaritmo da concentração inicial de amido e o logaritmo da viscosidade máxima possuem entre si uma relação linear.

SCHIRMER (1982) verificou que pastas de amido fosfatado ou não apresentaram maiores valores de viscosidades máxima a 50°C e

menores valores de temperatura de pasta com a elevação de suas concentrações nas suspensões.

2. Efeito do pH

SCHIRMER (1982) encontrou resultados aparentemente anômalos quando estudou as propriedades viscoamilográficas de amidos fosfatados em pH alcalino. Neste trabalho, as características de viscosidade diminuíram com o aumento do pH de 7,0 para 9,5. Estes resultados, de acordo com o autor, não eram esperados pois, além dos ésteres de fosfato serem estáveis em pH alcalino, neste pH haveria uma máxima dissociação dos grupos fosfatados esterificados, causando um maior estiramento das cadeias do polissacarídeo e, conseqüentemente, maior viscosidade. Por outro lado, para valores de pH menores que 7,5 foi observado um decréscimo nas características de viscosidade, provavelmente devido a menor estabilidade dos ésteres de fosfato e neutralização das cargas destes grupos.

No mesmo trabalho, SCHIRMER (1982) verificou que as características de viscosidade diminuíram quando a suspensão do amido de milho teve o pH aumentado de 7,5 para 9,5 ou reduzido de 5,5 para 3,0. Resultados semelhantes foram obtidos por CRUZ (1982) para amido de chuchu.

CAMPBELL & BRIANT (1957) observaram que pastas de amido de trigo em solução aquosa de ácido cítrico 0,20 N apresentaram uma diminuição na temperatura de pasta. O valor da viscosidade máxima aumentou consideravelmente para a pasta em 0,05 N de ácido cítrico, diminuindo para concentrações do ácido entre 0,05 e 0,20 N. Os valores de viscosidade máxima na presença do ácido foram maiores que aquele obtido na ausência deste composto.

3. Efeito de sacarose

SPIES & HOSENEY (1982) mostraram que sacarose retarda a gelatinização do amido pela diminuição da atividade de água da solução. Segundo estes autores, é possível também que a interação da sacarose com cadeias dos componentes do amido, estabilizando as regiões amorfas do grânulo, tenha influência na gelatinização do amido.

A temperatura de pasta de amido de trigo em solução de sacarose a 16% foi igual a de amido em água, segundo D'APPOLONIA (1972). Entretanto, CRUZ (1982) estudando amido de chuchu em solução a 2% de sacarose e SCHIRMER (1982) amido de milho em solução a 10% deste açúcar, obtiveram um aumento da temperatura de pasta.

Amido fosfatado com GS de 0,055 teve seu entumescimento retardado na presença de sacarose, SCHIRMER (1982). Em concentração de 55% este açúcar reduziu a zero o valor da viscosidade inicial da pasta. Entretanto, amidos fosfatados com GS de 0,113 e 0,147 tiveram suas características de viscosidade aumentadas na presença de até 55 e 40% de sacarose, respectivamente.

4. Efeito de cloreto de sódio

GANZ (1965) observou um aumento no pico da viscosidade máxima com a adição de 0,25% de cloreto de sódio na suspensão. Quando o sal foi adicionado nas pastas a 70°C foi observado apenas um ligeiro decréscimo. Um aumento foi verificado quando o sal foi adicionado em pastas a 60°C. De acordo com GANZ (1965) estes resultados indicaram que cloreto de sódio colabora na manutenção da integridade do grânulo.

D'APPOLONIA (1972) e SCHIRMER (1982) observaram um aumento nas características de viscosidade de amido de trigo e milho,

respectivamente, na presença de cloreto de sódio. Por outro lado, CRUZ (1982) obteve uma diminuição destas propriedades em amido de chuchu.

Segundo SCHIRMER (1982), amido fosfatado é impróprio para ser utilizado em alimentos na presença de cloreto de sódio quando se deseja alta viscosidade. Este autor verificou que amido fosfato com GS de 0,055 teve suas características de viscosidade reduzidas a praticamente zero na presença de cloreto de sódio a 0,5, 1,0 e 3,0%.

III - MATERIAIS E MÉTODOS

A - Materiais

1. Matéria prima

Foi empregado amido de milho comercial da Refinações de Milho, Brasil LTDA como única fonte de amido.

2. Reagentes e ingredientes

Para a esterificação do amido foi utilizado tripolifosfato de sódio (TPS) grau alimentício da Monsanto S/A.

No processo de purificação dos produtos extrusados foram empregados álcool etílico comercial 96 GL da Vanucci S/A e álcool metílico comercial da Galvanização Del Nero LTDA.

Sacarose e cloreto de sódio comerciais da Companhia União dos Refinadores de Açúcar e Café e Indústria Anhembi S/A, respectivamente, foram usados para investigar os efeitos destes compostos nas propriedades de pastas dos amidos.

Outros reagentes foram utilizados segundo as especificações dos métodos.

3. Aparelhos e equipamentos

Balança analítica - Bosch - S2000.

Balança semi-analítica - Mettler - P2100.

Banho-maria com controle de temperatura - Fanem.

Centrífuga - Fanem - Mod. 204 NR.

Conjunto de peneiras - Produtest.

Colorímetro - Bausch & Lomb - Spectronic 20.

Estufa - Fanem - Patente nº 32.683.

Estufa com circulação forçada de ar - Fanem 320 SE.

Extrusor Brabender - tipo 20 D-N.

Freezer - Brastemp 270.

Misturador Planetarimixer - Brabender - P600S.

Moinho de martelos - Tigre - Tipo CV2.

Viscoamilôgrafo Brabender.

Vidrarias e outros materiais de laboratório.

B - Métodos de processamento

1. Produção do amido fosfatado obtido pelo processo convencional

Amido esterificado por TPS foi obtido de acordo com o método de PASCHALL (1964), com algumas adaptações para as condições do laboratório.

A 167 mL de água destilada foram adicionadas 12,60 g de TPS e 100,00 g de amido com 12,9% de umidade. Após agitação a dispersão foi filtrada a vácuo em funil de Buchner através de papel de filtro comum e o resíduo sólido foi deixado secar em estufa com circulação forçada de ar à temperatura entre 40 - 45°C. Em seguida, o sólido seco foi pulverizado em almofariz, deixado a 65°C por 90 min e, posteriormente, a 155°C por 20 min em estufa com circulação forçada de ar.

2. Purificação do amido fosfatado obtido pelo processo convencional

A purificação do derivado de amido obtido no item anterior, o qual é insolúvel em água à temperatura ambiente, foi feita conforme o método descrito por SMITH et al. (1964).

Para cada 20,00 g de amido (base seca) foram adicionados 200 mL de água destilada à temperatura ambiente. Esta mistura foi agitada por 15 min, o amido recuperado por filtração a vácuo em funil de Buchner e lavado com 200 mL de água destilada. O procedimento descrito foi realizado por mais uma vez e o produto resultante foi seco em estufa com circulação forçada de ar a 40-45°C. O material seco foi pulverizado em almofariz e passado em peneira de 35 mesh (0,42 mm).

3. Extrusão

O processo de extrusão foi feito em extrusor de cozimento Brabender de rosca única, camisa interna ranhurada, e com alimentador vertical.

Este aparelho estava equipado com registrador de torque do motor, controle da velocidade da rosca e controle da temperatura. A figura 1 mostra, esquematicamente, o extrusor utilizado, como proposto por VILELA (1983). O controle de temperatura foi feito em três zonas distintas: 1) 1.^a zona; 2) 2.^a zona; 3) 3.^a zona, as quais foram aquecidas por resistência elétrica. As temperaturas nestas zonas foram estabilizadas através de injeção de ar comprimido. A região da rosca onde ocorreu a alimentação (A) foi resfriada com circulação de água a temperatura ambiente (R).

Os parâmetros fixos do processo de extrusão estão mostrados na tabela 1. A temperatura de extrusão foi considerada a temperatura da 3.^a zona e foi sempre igual a temperatura da 2.^a zona. O torque do motor foi registrado durante o decorrer dos ensaios.

O grau de substituição e propriedades do amido fosfatado obtido através do processo de extrusão foi estudado em função da temperatura de extrusão, concentração de TPS e pH da dispersão.

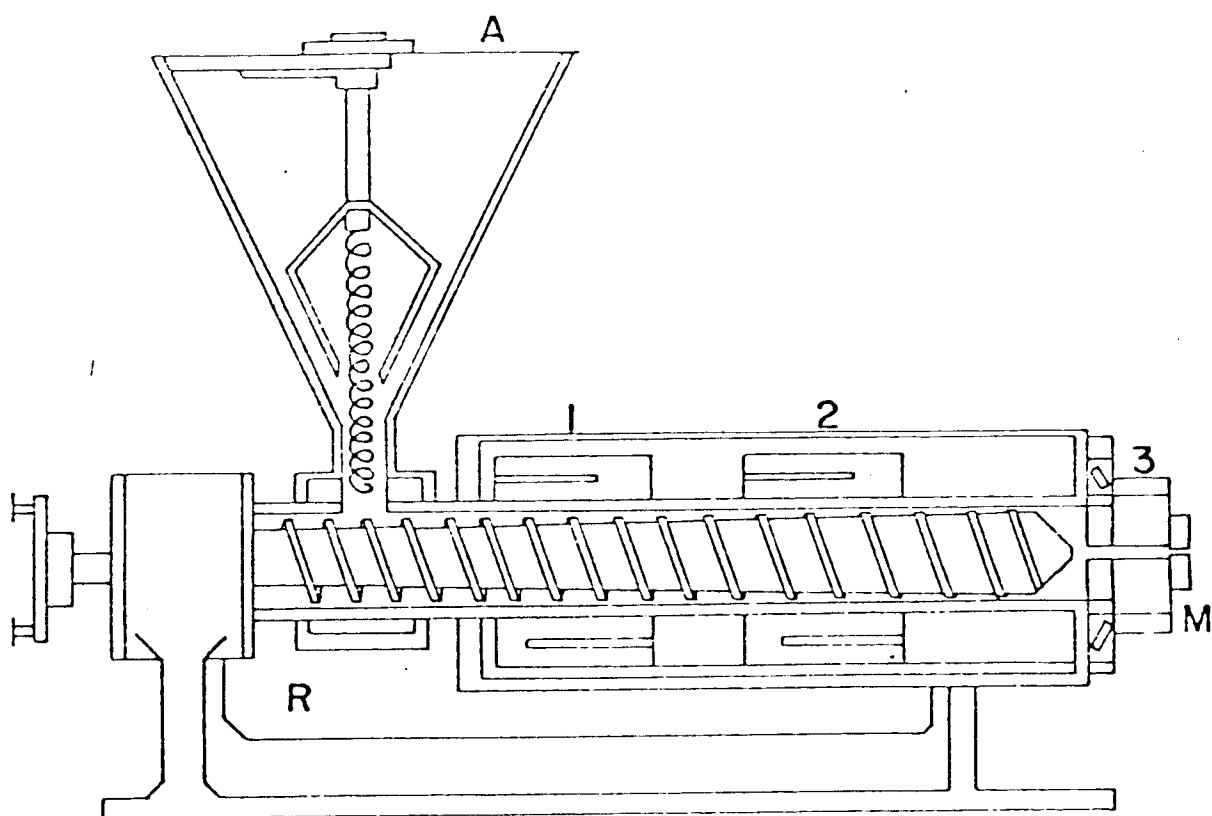


Figura 1. Esquema simplificado do extrusor de cozimento:
A (alimentador), R (resfriamento), 1, 2 e 3
(zonas de aquecimento) e M (matriz) (VILELA,
1983).

Tabela 1 - Parâmetros fixos do processo de extrusão

Parâmetros do processo	Características
Taxa de compressão da rosca	3:1
Velocidade da rosca (rpm)	130
Diâmetro da matriz cilíndrica (mm)	4
Temperatura da 1ª zona (°C)	80
Alimentação (g/min)	70
Umidade (%)	16,4

3.1. Efeito da temperatura de extrusão nas características dos amidos fosfatados

Uma amostra de 100,00 g de amido com 12,9% de umidade foi misturada com uma solução contendo 167 mL de água destilada e 7,60g de TPS. Esta dispersão foi agitada e filtrada sob vácuo através de papel de filtro comum. O resíduo foi, a seguir, seco a 40 - 45°C em estufa com circulação forçada de ar até cerca de 12,0 - 13,0% de umidade. Após secagem a mistura de amido e TPS foi pulverizada em almofariz, passada em peneira de 35 mesh (0,42 mm) e condicionada a 16,4% de umidade, através da adição de água destilada de acordo com a metodologia utilizada por SILVA (1984).

Antes do processo de extrusão a mistura de amido e TPS foi novamente passada através de peneira com 35 mesh (0,42 mm) e os teores de umidade foram confirmados, experimentalmente, pelo método 44 - 15A da AACC (1969).

Para estudar-se o efeito da temperatura de extrusão no grau de substituição e propriedades do amido fosfatado foram realizados experimentos a diferentes temperaturas, a saber: 130, 145, 160, 175 e 200°C e com as condições apresentadas na tabela 1.

3.2. Efeito da concentração de TPS nas características dos amidos fosfatados

Amostras de 100,00 g de amido foram dispersadas em soluções contendo 100 mL de água destilada e diferentes quantidades de TPS: 0,00; 0,20; 0,80; 1,40; 3,00 ou 5,00 g. Após agitação estas misturas foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 40 - 45°C até 12,0 - 13,0% de umidade. A seguir, estas amostras foram pulverizadas e condicionadas a 16,4% de umidade conforme descrito no item 3.1.

Estas amostras, contendo diferentes concentrações de TPS, foram extrusadas a temperatura de 130°C e nas condições especificadas na tabela 1.

3.3. Efeito do pH da dispersão nas características dos amidos fosfatados

Amostras contendo 1,40 g de TPS e 100 mL de água destilada foram tratadas ou não com HCl 3,0 N de modo a se obter os seguintes valores de pH: 5,5; 6,5; 7,5 e 8,5. A estas soluções foram adicionadas 100,00 g de amido com 12,9% de umidade. Os valores de pH foram confirmados pelo método de KERR et al (1964). A seguir, as dispersões foram tratadas como descrito no item 3.1 utilizando-se água destilada em diferentes valores de pH, para se obter amostras com 16,4% de umidade.

Estas amostras, a diferentes valores de pH, foram extrusadas a 130°C e nas condições apresentadas na tabela 1.

4. Secagem dos produtos extrusados

Após extrusão, todas as amostras foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 40 - 45°C durante aproximadamente 15h.

5. Moagem dos produtos extrusados

A moagem das amostras foi feita, em seguida do processo de secagem, utilizando-se moinho de martelos equipado com peneira de orifícios circulares com 15 mm de diâmetro.

6. Purificação dos produtos extrusados

Foram adicionadas 100,00 g (base seca) de amostra em 750 mL de solução aquosa contendo 65% de etanol (V:V). A mistura foi homogeneizada e a seguir filtrada a vácuo em funil de Buchner. O produto retido no funil foi lavado três vezes com 250 mL de solução aquosa contendo 65% de etanol (V:V). O processo de filtração e lavagem foi repetido por mais duas vezes, sendo que na última etapa de lavagem foram utilizados 500 mL de álcool metílico. Em seguida, o produto purificado foi colocado em estufa com circulação forçada de ar a 40 - 45°C durante 2 h.

C - Métodos Analíticos

1. Proteína

O conteúdo de nitrogênio total foi determinado pelo método de Kjeldahl 46 - 12 da AACC (1969), utilizando-se o fator 6,25 para conversão do nitrogênio em proteína bruta.

2. Cinzas

O método proposto por SMITH (1964), para amido, foi utilizado na determinação de cinzas.

3. Gordura

O teor de gordura foi determinado de acordo com o método de BLIGH & DYER (1959).

4. Fibras

O método de extração à quente com detergente ácido, como proposto por SOEST (1973) foi utilizado para a determinação do teor de fibra.

5. Amido

Foi empregado o método proposto por CHIANG & JOHNSON (1978), o qual baseia-se no princípio de que a enzima glucoamilose digere totalmente amido pré-gelatinizado produzindo glicose, a qual é quantificada espectrofotometricamente pela reação com o-toluidina.

6. Amilose

O teor de amilose foi calculado a partir da determinação do "Blue Value" da amostra em comparação com o "Blue Value" da amilose da batata. O método de McCREADY & HASSID (1943) foi utilizado para determinação do "Blue Value".

7. Índice de acidez

A acidez do extrato aquoso de amido de milho foi determinada conforme descrito nos MÉTODOS ANALÍTICOS PADRÕES DA FUNDAÇÃO DE PESQUISA DAS INDÚSTRIAS DE MILHO (1965).

8. Fósforo total

A quantidade de fósforo total foi determinada em amidos fosfatados obtidos pelo processo convencional ou por extrusão purificados e dialisados e em amido de milho.

de água destilada. O cadinho foi então, coberto com vidro de relógio e a solução aquecida até ebulição em chapa quente, permanecendo nesta temperatura por 10 min. A seguir, a solução foi quantitativamente filtrada através de papel de filtro quantitativo MN 642 em balão volumétrico, de modo a obter uma concentração final de 1,0 - 4,0 mg de fósforo por 25,00 mL.

Uma alíquota contendo não mais que 2,5 mg de fósforo foi pipetada em balão volumétrico de 100,00 mL e os seguintes reagentes foram adicionados na ordem descrita: 10,00 mL de solução aquosa de ácido nítrico 29,00% (V:V), 10,00 mL de vanadato de amônia 0,25% (P:V) e 10,00 mL de molibdato de amônia 5,00% (P:V). Os volumes foram completados e depois de 10 min as absorbâncias das soluções foram lidas a 460 mμ. A concentração de fósforo (mg/100 mL) foi obtida através de curva padrão previamente determinada. A porcentagem de fósforo em base seca foi calculada pela equação:

$$\text{Fósforo(\%)} = \text{P(\%)} = \frac{Z \times \text{volume de diluição} \times 100}{10^3 \times \text{volume da alíquota} \times g \text{ da amostra seca}}$$

onde: Z = mg de fósforo/100,00 mL.

O grau de substituição (GS) das amostras foi determinado a partir do valor do fósforo total, em base seca, pela fórmula sugerida por KERR et al. (1964):

$$\begin{aligned} \text{GS} &= \frac{\text{P(\%)} \text{ da amostra seca} - \text{P(\%)} \text{ do amido de milho seco}}{\text{P(\%)} \text{ de amido fosfatado seco com GS igual a 1}} = \\ &= \frac{\text{P(\%)} \text{ da amostra seca} - \text{P(\%)} \text{ do amido de milho seco}}{12,8} \end{aligned}$$

9. Testes de retrogradação

Suspensões contendo 1,80 g de matéria seca em 30,00 mL de solução aquosa 0,01% (P:P) de timerosal (para evitar o crescimento de microorganismos) foram preparadas em tubos de ensaio com rosca. A seguir, os tubos foram colocados em banho de água em ebulição por 5 min, com agitação ocasional. Posteriormente, as suspensões foram resfriadas até temperatura ambiente e armazenadas em estufa a 30°C e câmara de incubação a 21°C.

A altura da fase aquosa liberada devido à retrogradação do amido foi medida com régua de 30,0 cm de 24 em 24 horas.

10. Claridade de pasta

A claridade de pasta foi determinada conforme o método de KERR et al. (1964) com algumas modificações. Dispersões contendo 1,0% de amostra seca (P:V de água) foram aquecidas por 30 min em banho de água em ebulição. Após aquecimento, as dispersões foram deixadas a temperatura ambiente por 1 h e a porcentagem de transmitância foi determinada a 650 mμ utilizando água destilada como referência.

11. Índice de solubilidade em água (ISA) e índice de absorção em água (IAA)

O IAA e ISA foram determinados segundo o método de ANDERSON (1969) com algumas modificações. Amostras de 2,50 g de amido de milho e amido fosfatado convencional e 1,00 de amidos extrusados foram colocadas em tubos de centrífuga previamente tarados. Em seguida, 30,00 mL de água destilada foram adicionados e os tubos coloca

dos em banho de água a 30°C por 30 min, com agitação intermitente. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas a 1600 x g por 15 min. Dos sobrenadantes foram retiradas alíquotas de 10,00 mL que foram, a seguir, colocadas em placas de Petri previamente secas e taradas. Com uma seringa de 5,0 mL foram descartados os sobrenadantes residuais.

O peso do resíduo de uma alíquota do sobrenadante foi determinado após secagem até peso constante em estufa a 105°C com circulação forçada de ar. O ISA foi calculado pela equação utilizada por GUERRA (1984):

$$\text{ISA}(\%) = \frac{\text{peso do resíduo da alíquota do sobrenadante seco}}{\text{peso da amostra seca}} \cdot R \cdot 100$$

onde: R = fator de correção.

O IAA foi determinado após pesagem do resíduo gelatinoso presente no tubo de centrífuga, depois da eliminação do sobrenadante. A equação utilizada para o cálculo do IAA foi a seguinte:

$$\text{IAA} = \frac{\text{peso do resíduo da centrifugação}}{\text{peso da amostra seca}}$$

12. Efeito de ingredientes e concentração de amido nas propriedades de pasta

As propriedades de pasta foram determinadas através de viscoamilógrafo Brabender com cabeçote regulado para sensibilidade de 700 cm.gf. Uma quantidade de amido suficiente para atingir valor de viscosidade máxima em torno de 500 unidades amilográficas (UA) foi misturada com 450 mL de água. A seguir, as suspensões fo-

ram aquecidas a uma taxa de 1,5°C/min a partir de 25,0°C até temperatura de 95,0°C, sendo, posteriormente mantidas nesta temperatura durante 20 min. Em seguida, a pasta foi resfriada gradativamente (1,5°C/min) até temperatura de 50,0°C. A velocidade do recipiente com as pastas foi mantida a 75 rpm durante o experimento.

Dos amilogramas obtidos foram determinados os seguintes valores:

Temperatura de pasta - temperatura em °C na qual a viscosidade da pasta aumenta de 0 a 10 UA.

Viscosidade máxima - valor máximo da viscosidade da pasta em UA na etapa de aquecimento.

Viscosidade a 50°C - valor da viscosidade da pasta em UA no final do período de resfriamento (temperatura de 50,0°C).

12.1. Efeito da concentração de amido

O efeito da concentração da amostra nas suas propriedades de pasta foi estudado para amido de milho nas concentrações de 5,0, 7,0 e 8,0 g/100 mL de água, amido fosfatado obtido pelo processo convencional nas concentrações de 4,0, 5,0 e 7,0 g/100 mL de água, amido extrusados com e sem TPS nas concentrações de 8,0, 10,0 e 11,0 g/100 mL de água.

12.2. Efeito do pH

O efeito do pH nas propriedades de pasta das amostras foi analisado em suspensões a diferentes valores de pH do amido de milho a 8,0 g/100 mL de água, do amido fosfatado obtido pelo processo convencional a 7,0 g/100 mL de água e dos amidos extrusados com e sem TPS a 10,0 g/100 mL

de água. Estas suspensões tiveram os seus valores de pH ajustados para: 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0 ou 8,0 com HCl 3N ou NaOH 3N.

12.3. Efeito de sacarose

Amilogramas foram desenvolvidos com suspensões do amido de milho a 8,0 g/100 mL de solução de sacarose, do amido fosfatado obtido pelo processo convencional a 7,0 g/100 mL de solução de sacarose e dos amidos extrusados com e sem TPS a 10,0 g/100 mL de solução de sacarose. As concentrações das soluções de sacarose utilizadas foram: 5,0, 25,0 ou 50,0 g/100 mL.

12.4. Efeito de cloreto de sódio

O efeito de cloreto de sódio nas propriedades de pasta das amostras foi verificado a partir dos amilogramas obtidos com suspensões do amido de milho a 8,0 g/100 mL de solução de cloreto de sódio, amido fosfatado obtido pelo processo convencional a 7,0 g/100 mL de solução de cloreto de sódio e amidos extrusados com e sem TPS a 10,0 g/100 mL de solução de cloreto de sódio. Foram empregadas as seguintes concentrações das soluções de cloreto de sódio: 0,5, 1,0 ou 2,5 g/100 mL.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A - Caracterização da matéria prima

A tabela 2 mostra a composição centesimal do amido de milho utilizado nos experimentos. Os teores de umidade, cinzas e amido estão de acordo com os valores fixados pela Legislação do Estado de São Paulo (SÃO PAULO - DECRETO Nº 12.486, 1978). Os valores encontrados para proteína, gordura e fibra foram suficientemente baixos para garantirem a pureza do amido de milho.

Algumas características do amido de milho estão na tabela 3. Os valores obtidos nas determinações de fósforo, amilose, clareza de pasta, índice de acidez, IAA e ISA foram semelhantes aos encontrados por vários pesquisadores (GRACZA, 1965; MCCREADY et al.; 1978; KERR et al., 1964 e SCHIRMER, 1982).

B - Caracterização do amido fosfatado obtido pelo processo convencional e amido extrusado sem TPS

A tabela 4 apresenta algumas propriedades do amido fosfatado obtido pelo processo convencional e amido extrusado sem TPS previamente purificados. O GS obtido neste produto foi menor que o encontrado por PASCHALL (1964). Esta diferença pode ter ocorrido pelas adaptações feitas na produção deste composto, principalmente pela falta de agitação da mistura durante o tratamento térmico.

Como pode ser observado na tabela 4, o ISA e IAA do amido fosfatado obtido pelo processo convencional foram bem menores que o do amido extrusado sem TPS. Isto indicou que durante o processo de extrusão ocorreu uma quebra intensa dos grânulos de amido, aumentando, portanto, a quantidade de composto solúveis em água e em

Tabela 2 - Composição centesimal do amido de milho ⁽¹⁾

Componentes	Conteúdo (%) ⁽²⁾
Umidade	12,90
Proteína Bruta (N x 6,25)	0,23
Gordura	0,37
Cinzas	0,10
Carboidratos: amido	84,00
fibras	0,00
outros ⁽³⁾	2,40

(1) Os resultados são a média de pelo menos 2 determinações

(2) Resultados expressos na base úmida.

(3) Calculado por diferença.

Tabela 3 - Características do amido de milho⁽¹⁾

Determinações	Valor
Fósforo (%) ⁽²⁾	0,012
Amilose (%) ⁽²⁾	21,00
Índice de acidez (mL de NaOH 1N/100g)	1,00
IAA	2,0
ISA (%)	0,6
Claridade de pasta (% de transmitância)	28,0

(1) Os resultados são a média de pelo menos 2 determinações

(2) Resultados expressos na base úmida (Amido com 12,90% de umidade).

Tabela 4 - Características do amido fosfatado obtido pelo processo convencional e amido extrusado a 130°C sem TPS⁽¹⁾

Determinações	Amido fosfatado obtido pelo processo convencional	Amido extrusado sem TPS
GS ⁽²⁾	0,0030	0,0000
ISA (%)	0,6	6,3
IAA	2,1	11,2
Claridade de pasta (% de transmitância)	51,0	29,0

(1) Os resultados são a média de pelo menos 2 determinações.

(2) Para a determinação do GS o produto purificado foi também dialisado.

consequência o ISA. Por outro lado, o resíduo insolúvel em água do amido extrusado absorveu mais água, provavelmente devido às modificações na estrutura do grânulo sujeito a maior força de cisalhamento durante a extrusão. Os baixos IAA e ISA observados no amido fosfatado indicaram que a reação de esterificação no nível de substituição obtido não alterou de modo significativo a estrutura do grânulo de amido. O IAA do amido extrusado foi maior do que o encontrado na literatura (MERCIER et al., 1975 e GOMEZ et al., 1984), talvez devido às diferentes condições de processamento utilizadas nos trabalhos.

A claridade de pasta do amido fosfatado obtido pelo processo convencional foi muito maior que a do produto extrusado e semelhante aos valores encontrados na literatura (KERR et al., 1959).

Os testes de retrogradação com pastas a 6% (P:V de água) do amido extrusado sem TPS apresentaram 1,5 a 1,3 cm de altura da fase aquosa após o primeiro dia de armazenamento a 30 e 21°C, respectivamente. A altura da fase aquosa aumentou para 1,6 cm no segundo dia a 30°C e para 1,4 cm no terceiro dia a 21°C, permanecendo constante até o décimo sétimo dia de estocagem (tab. 6). Estes experimentos mostraram que o amido extrusado sem TPS apresentou tendência à retrogradação.

Comparando os dados das tabelas 3 e 4 verificamos que a esterificação do amido por TPS nos níveis obtidos neste trabalho, aumentou a claridade de pasta do amido, enquanto que, o processo de extrusão aumentou significativamente o IAA e ISA do amido de milho.

C - Efeito das variáveis do processo de extrusão nas características dos amidos fosfatados

Os amidos fosfatados e purificados produzidos por extrusão em diferentes temperaturas, concentrações de TPS e valores de pH foram caracterizados pela determinação do GS, IAA, ISA, claridade de pasta e testes de retrogradação.

1. Efeito da temperatura de extrusão

Os valores do torque do equipamento, GS, IAA, ISA e claridade de pasta dos amidos fosfatados produzidos em diversas temperaturas estão indicados na tabela 5.

Durante o processo de extrusão os valores do torque do equipamento variaram significativamente, possivelmente devido a desuniformidade no fluxo de alimentação do produto.

Os valores de GS mostraram pouca diferença nos produtos extrusados a 130, 145, 160 e 175°C, aumentando na temperatura de 200°C. Os produtos extrusados a 175 e 200°C apresentaram coloração amarelada, provavelmente, devido à degradação térmica do amido.

O IAA não apresentou diferenças significativas com o aumento da temperatura de extrusão. Segundo diversos autores (MERCIER et al., 1975; MERCIER, 1977; MERCIER et al., 1980) os valores de IAA mostram um máximo com a elevação da temperatura de extrusão. Por outro lado, SCHIRMER (1982) observou um aumento dos valores de IAA com a elevação do GS em amidos fosfatados. É possível que o efeito da temperatura de extrusão no IAA tenha sido contrabalanceado pela fosfatação do amido.

Tabela 5 - Efeito da temperatura de extrusão no torque do equipamento e características dos amidos fosfatados produzidos com concentração inicial de TPS de 4,5 g/100 mL de água e pH 8,5⁽¹⁾

Temperatura de extrusão (°C)	Faixa de Torque (m.gf)	Torque médio (2) (m.gf)	GS (3)	IAA	ISA (%)	Claridade de pasta (% de transmitância)
130	3550 - 5150	4390	0,0030	11,0	6,3	74,5
145	4350 - 5250	4720	0,0024	11,9	8,6	74,0
160	3800 - 5100	4430	0,0027	12,2	10,8	74,5
175	4150 - 4950	4520	0,0022	11,1	11,8	74,0
200	3450 - 4350	3965	0,0053	10,8	9,8	83,0

(1) Os resultados são a média de pelo menos 2 determinações.

(2) Calculado pela média aritmética dos valores extremos obtidos em intervalos de 30 s e num período de 300 s.

(3) Para a determinação do GS o produto purificado foi dialisado.

O ISA alcançou um máximo a 175°C provavelmente devido à eliminação de compostos solúveis em solução aquosa de etanol a 65% (V:V), durante o processo de purificação do amido fosfatado obtido com temperatura de extrusão de 200°C. A formação de oligossacarídeos com baixo peso molecular foi observada por CHIANG et al. (1977), MERCIER (1977) e OWUSU-ANSAH et al. (1983).

Não foram observadas diferenças na claridade das pastas em produtos extrusados a 130, 145, 160 e 175°C. O produto obtido por extrusão a 200°C teve pasta mais clara.

Estes resultados (tab. 5) em conjunção com os encontrados para amido de milho (tab. 3) e amido fosfatado obtido pelo processo convencional (tab. 4) indicaram que durante a extrusão do amido com TPS ocorreu a gelatinização e concomitantemente a reação do amido com TPS. Assim, amidos fosfatados com GS similares tiveram maiores IAA, ISA e claridade de pasta quando obtidos pelo processo de extrusão. Por outro lado, amido fosfatado obtido por extrusão a 130°C apresentou maior claridade de pasta e IAA e ISA semelhantes que amido extrusado sem TPS a 130°C. Estes resultados indicaram que o processo da extrusão influenciou principalmente o IAA e ISA e a fosfatação a claridade da pasta.

Outra diferença significativa entre estes produtos foi encontrada nos testes de retrogradação. A pasta do amido fosfatado obtido por extrusão a 130°C apresentou um decréscimo de 81% a 30°C e 93% a 21°C da sinerese apresentada pela pasta do amido extrusado sem TPS, em 17 dias de armazenamento (tab. 6). Os amidos fosfatados produzidos em temperaturas de extrusão maiores, não mostraram sinerese em 17 dias de estocagem. Estes resultados confirmaram que amidos fosfatados possuem menor tendência à retrogradação (HAMILTON et al., 1967).

Tabela 6 - Testes de retrogradação dos amidos extrusados a 130°C com⁽¹⁾ e sem TPS⁽²⁾

Tempo (dias)	Altura da fase aquosa para amido extrusado com TPS (cm)		Altura da fase aquosa para amido extrusado sem TPS (cm)	
	21°C	30°C	21°C	30°C
1	0,0	0,0	1,3	1,5
2	0,0	0,0	1,3	1,6
3	0,0	0,0	1,4	1,6
4	0,1	0,0	1,4	1,6
8	0,0	0,2	1,4	1,6
10	0,0	0,3	1,4	1,6
17	0,1	0,3	1,4	1,6

(1) TPS na concentração inicial de 4,5 g/100 mL de água e pH 8,5.

(2) Os resultados são a média de 2 determinações.

Considerando-se os valores de GS obtidos e a possível degradação térmica do produto extrusado a 200°C os ensaios subsequentes foram realizados com temperatura de extrusão de 130°C.

2. Efeito da concentração de TPS

A tabela 7 mostra o efeito da concentração de TPS nos valores de torque, GS, IAA, ISA e claridade de pasta dos produtos extrusados. Os valores de torque, à semelhança das observações realizadas anteriormente, variaram significativamente. Aumentos na concentração de TPS até 1,4 g/100 mL de água foram acompanhados por acréscimos no GS. Acima desta concentração não foram observadas modificações no GS. Os amidos extrusados na presença de diferentes concentrações de TPS apresentaram valores de IAA e ISA semelhantes aos observados para o produto extrusado com TPS na temperatura de 130°C (tabs. 5 e 7). A claridade de pasta, por outro lado, apresentou valores similares à desse produto quando a concentração de TPS utilizada foi maior ou igual a 1,4 g/100 mL de água, ou seja, quando os GS dos compostos foram similares.

A tabela 8 apresenta os resultados dos testes de retrogradação dos amidos fosfatados com diferentes concentrações de TPS. Os produtos com maiores GS extrusados com TPS na concentração de 1,4, 3,0 ou 5,0 g/100 mL de água mostraram tendência à retrogradação semelhante a do produto extrusado a 130°C (tab. 5). Abaixo de 1,4 g de TPS/100 mL de água estes compostos apresentaram maior tendência à retrogradação. Independentemente da concentração de TPS usada, os amidos extrusados na presença deste sal apresentaram menor tendência à retrogradação que aquele obtido sem adição de TPS (tab. 6).

Tabela 7 - Efeito da concentração de TPS no torque do equipamento e características dos amidos fosfatados produzidos a 130°C e pH 8,5⁽¹⁾

Concentração de TPS g/100mL de água	Faixa de Torque (m.gf)	Torque médio(2) (m.gf)	GS ⁽³⁾	IAA	ISA (%)	Claridade de pasta (% de transmitância)
0,2	3100 - 4450	4307	0,0013	11,9	6,9	45,0
0,8	3150 - 4400	4210	0,0020	11,1	6,2	63,5
1,4	3800 - 4200	4050	0,0035	11,9	6,3	74,0
3,0	3350 - 4300	4161	0,0035	11,2	6,8	74,0
5,0	3200 - 4400	4270	0,0035	11,5	6,4	74,0

(1) Os resultados são a média de pelo menos 2 determinações.

(2) Calculado pela média aritmética dos valores obtidos em intervalos de 30 s e num período de 300 s.

(3) Para a determinação do GS o produto purificado foi dialisado.

Tabela 8 - Testes de retrogradação das amostras extrusadas a 130°C e pH 8,5 com diferentes concentrações de TPS⁽¹⁾

Concentração de TPS (g/100 mL de água)	Temperatura de armazenamento(°C)	Altura da fase aquosa (cm)									
		1	3	4	6	7	8	10	17		
0,2	21	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	3	fases
	30	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
0,8	21	0,0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	30	0,0	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
1,4	21	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
	30	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3
3,0	21	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
	30	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
5,0	21	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
	30	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3

(1) Os resultados são a média de 2 determinações.

Os resultados dos testes de retrogradação e os valores de GS obtidos (tabs. 7 e 8) indicaram que a esterificação foi o fator determinante na tendência à retrogradação.

3. Efeito do pH da dispersão

O efeito do pH no GS, IAA, ISA e claridade de pasta estão mostrados na tabela 9. Os valores de GS apresentados por estas amostras indicaram que a pH 8,5 o GS obtido foi maior que a pH 5,5. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por NIERLE (1969).

Considerando que durante o processo de extrusão a estrutura dos grânulos de amido é danificada, principalmente pela força de cisalhamento, o aumento do GS com a elevação do pH sugere que esta reação é catalisada pela concentração hidrogeniônica do meio. Assim, o meio alcalino não serviria apenas para desestabilizar as estruturas cristalinas do grânulo, expondo-as à esterificação, mas também como agente catalisador da reação.

Os resultados das determinações de IAA e ISA dos produtos extrusados com TPS a diferentes valores de pH (tab. 9) foram semelhantes aos resultados encontrados com a variação da concentração de TPS (tab. 7) e temperatura de extrusão de 130°C (tab. 5) indicando que estas características dependeram do processo de extrusão e não do GS obtido.

Os amidos fosfatados extrusados em diferentes valores de pH mostraram comportamento semelhante, quanto a claridade de pasta e tendência à retrogradação (tabs. 9 e 10), aos produtos obtidos com diferentes concentrações de TPS (tabs. 7 e 8). As figuras 2 e 3 apresentam as pastas de amido extrusado com TPS a pH 5,5 e 8,5 e sem TPS após 1 dia de armazenamento a 21 e 30°C, respectivamente.

Tabela 9 - Efeito do pH da dispersão nas características dos amidos fosfatados obtidos a 130°C e com concentração de TPS de 1,4 g/100 mL de água⁽¹⁾

pH	GS ⁽²⁾	IAA	ISA(%)	Claridade de pasta (% de transmitância)
5,5	0,0022	12,0	6,9	45,0
6,5	0,0029	12,0	7,0	60,5
7,5	0,0027	12,2	6,3	66,5
8,5	0,0035	12,3	6,2	73,5

(1) Os resultados são a média de pelo menos 2 determinações.

(2) Para a determinação do GS os produtos purificados foram dialisados.

Tabela 10 - Testes de retrogradação das amostras extrusadas a 130°C com concentração de TPS de 1,4 g/100 mL de água em diferentes valores de pH⁽¹⁾

pH	Temperatura de armazenamento (°C)	Altura da fase aquosa (cm)									
		Tempo (dia)									
		1	2	3	4	5	7	10	12	17	
5,5	21	0,6	0,6	0,7	3 fases	3 fases	3 fases	3 fases	3 fases	3 fases	3 fases
	30	0,9	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
6,5	21	0,3	0,3	0,4	3 fases	3 fases	3 fases	3 fases	3 fases	3 fases	3 fases
	30	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
7,5	21	0,3	0,3	0,3	3 fases	3 fases	3 fases	3 fases	3 fases	3 fases	3 fases
	30	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1
8,5	21	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
	30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1

(1) Os resultados são a média de 2 determinações.

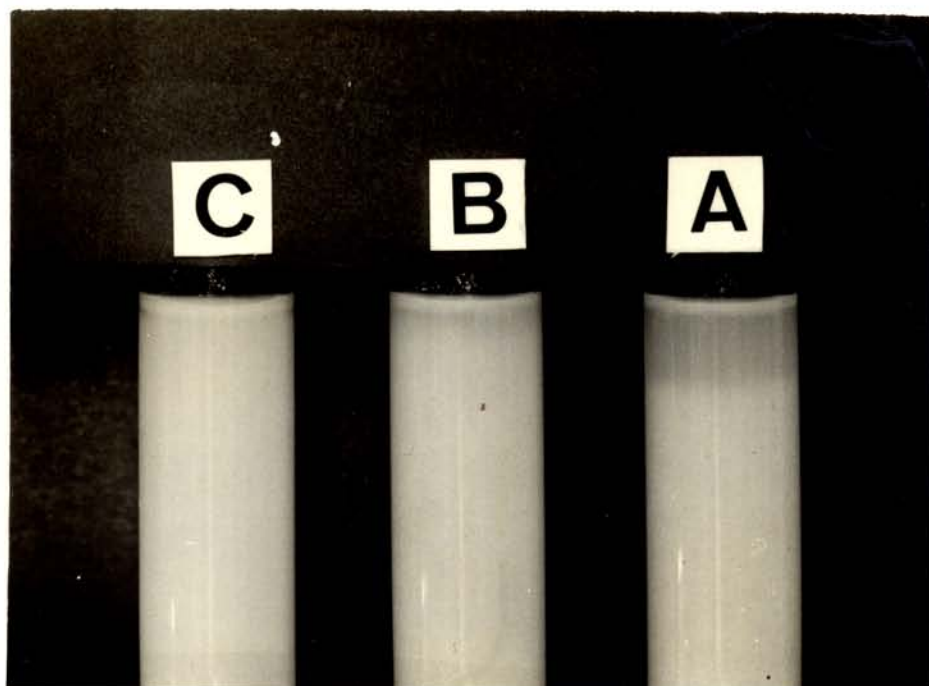


Figura 2 - Pastas a 6% (P:V de água) do amido extrusado com TPS a pH 8,5 (GS de 0,0035) (C), a pH 5,5 (GS de 0,0022) (B) e sem TPS (A) armazenadas 1 dia a 21°C.

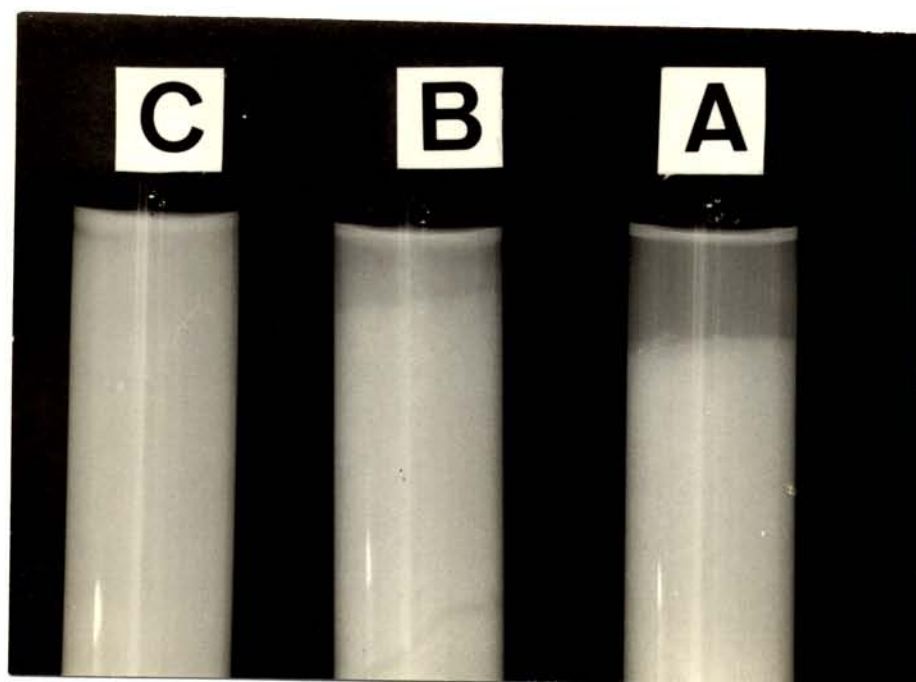


Figura 3 - Pastas a 6% (P:V de água) do amido extrusado com TPS a pH 8,5 (GS de 0,0035) (C), a pH 5,5 (GS de 0,0022) (B) e sem TPS (A) armazenadas 1 dia a 30°C.

D - Efeito de ingredientes e concentração de amido nas propriedades de pasta

Foram estudadas as propriedades viscoamilográficas de suspensões do amido de milho, amido fosfatado obtido pelo processo convencional (GS de 0,0030) purificado, amido extrusado com TPS a 130°C purificado e amido extrusado sem TPS a 130°C purificado. O amido extrusado com TPS a pH 5,5 (GS de 0,0022) foi utilizado por ser este o pH encontrado na dispersão de amido sem TPS. Estas características foram verificadas a diferentes concentrações de amido, valores de pH, quantidades de sacarose ou cloreto de sódio.

1. Efeito da concentração do amido

As figuras de 4 a 8 e a tabela 11 mostram o efeito da concentração dos diferentes amidos estudados nas características viscoamilográficas. Para todos os produtos pesquisados foi verificado um aumento nas viscosidades máxima e a 50°C e uma diminuição na temperatura de pasta com a elevação da concentração do amido na suspensão. Este comportamento foi encontrado por RASPER (1980) em suspensões de amido de trigo e SCHIRMER (1982) em suspensões de amido fosfatado ou não.

Nestes produtos foi observada também uma relação linear entre o logaritmo da viscosidade máxima e o logaritmo da concentração do amido (fig. 8), como encontrado por RASPER (1980). Analisando as retas da figura 8 verificamos que para alcançar um determinado valor de viscosidade máxima, seria necessária uma maior concentração dos produtos extrusados com e sem TPS, seguidos do amido de milho e depois do amido fosfatado obtido pelo processo convencional. De acordo com RASPER (1980), a viscosidade da suspensão é in

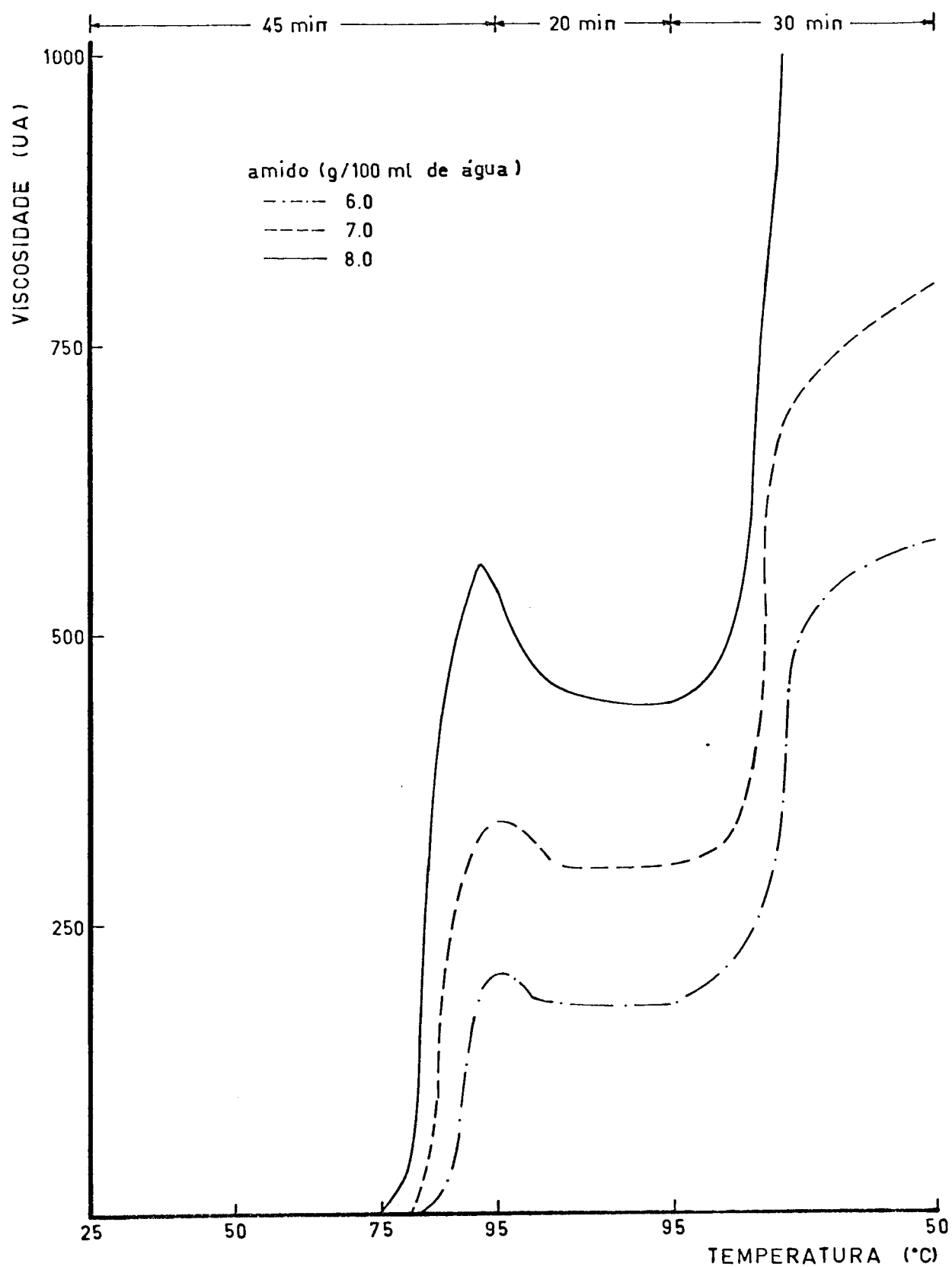


Figura 4 - Efeito da concentração da suspensão do amido de milho nas propriedades viscoamilográficas.

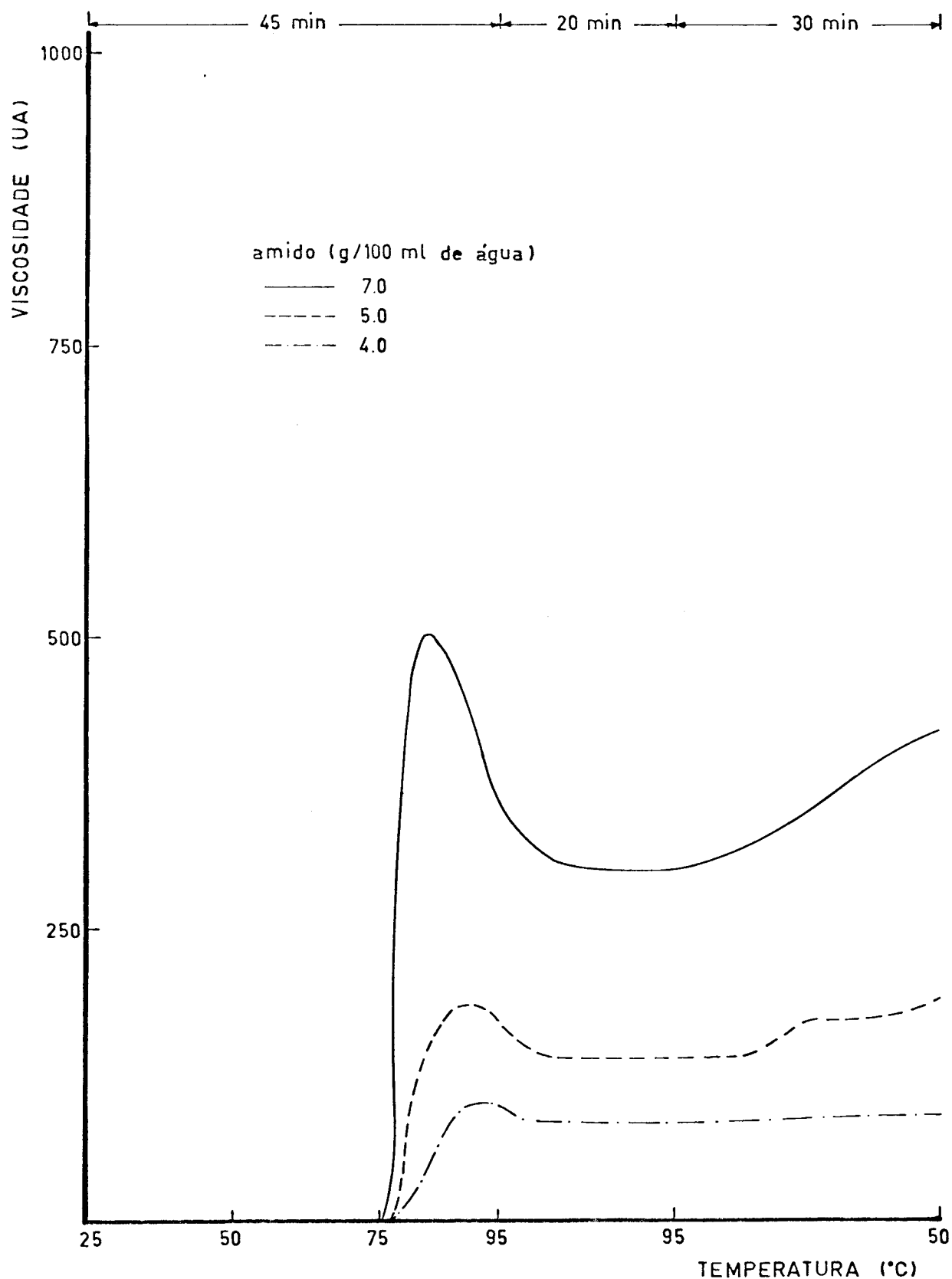


Figura 5 - Efeito da concentração da suspensão do amido fosfatado obtido pelo processo convencional nas propriedades viscoamilográficas.

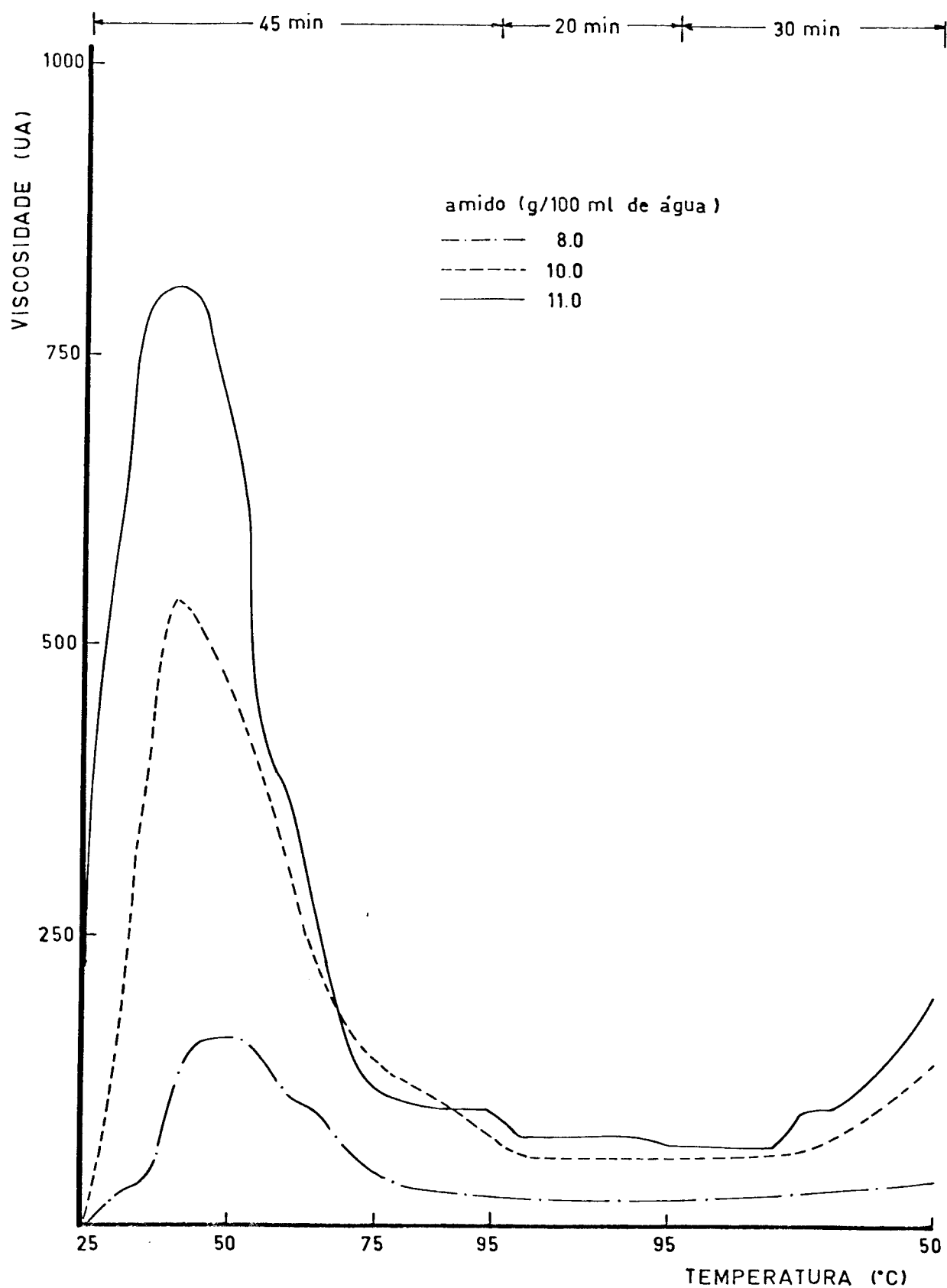


Figura 6 - Efeito da concentração da suspensão do amido extrusado com TPS nas propriedades viscoamilográficas.

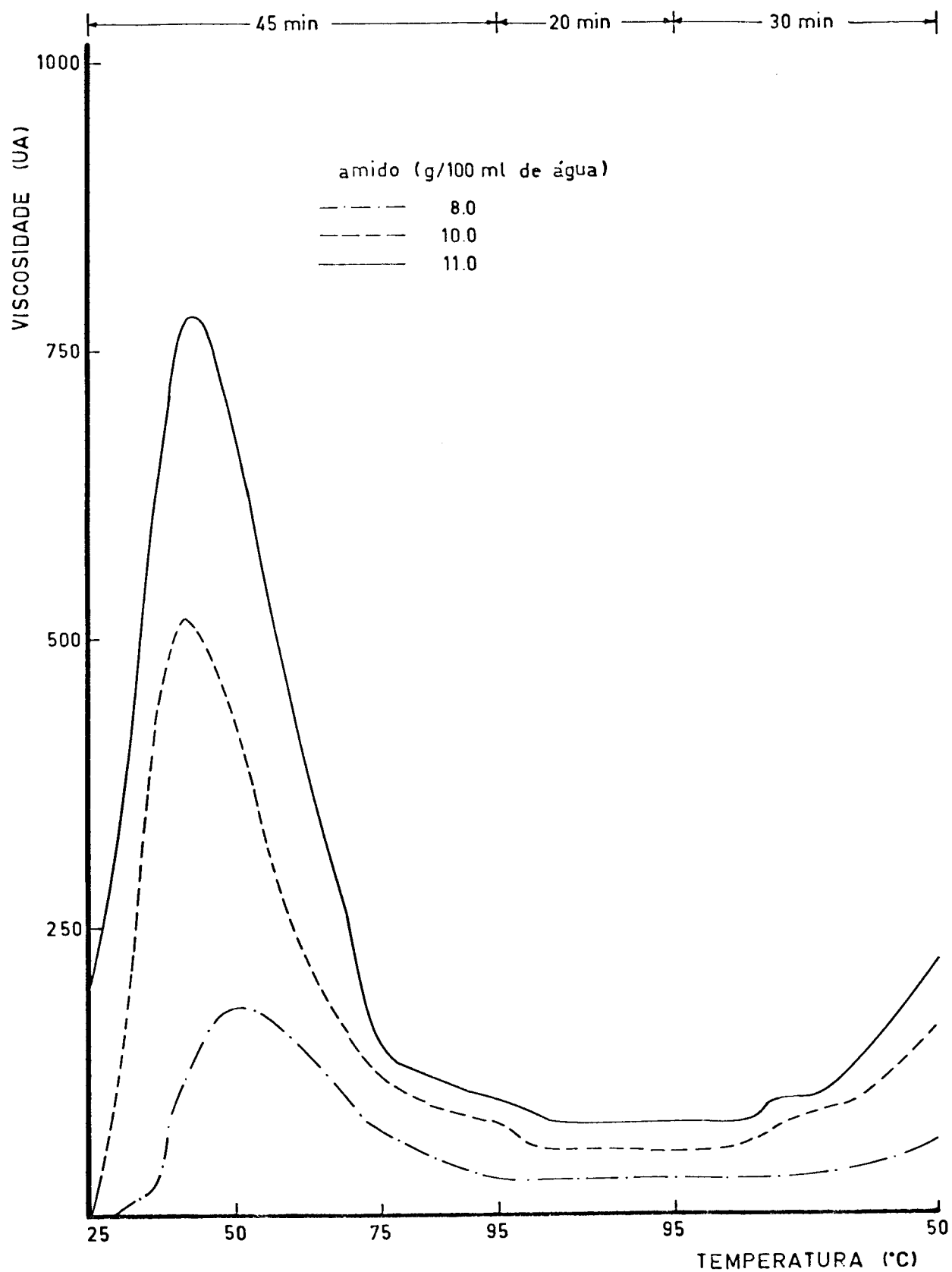


Figura 7 - Efeito da concentração da suspensão do amido extrusado sem TPS nas propriedades viscoamilográficas.

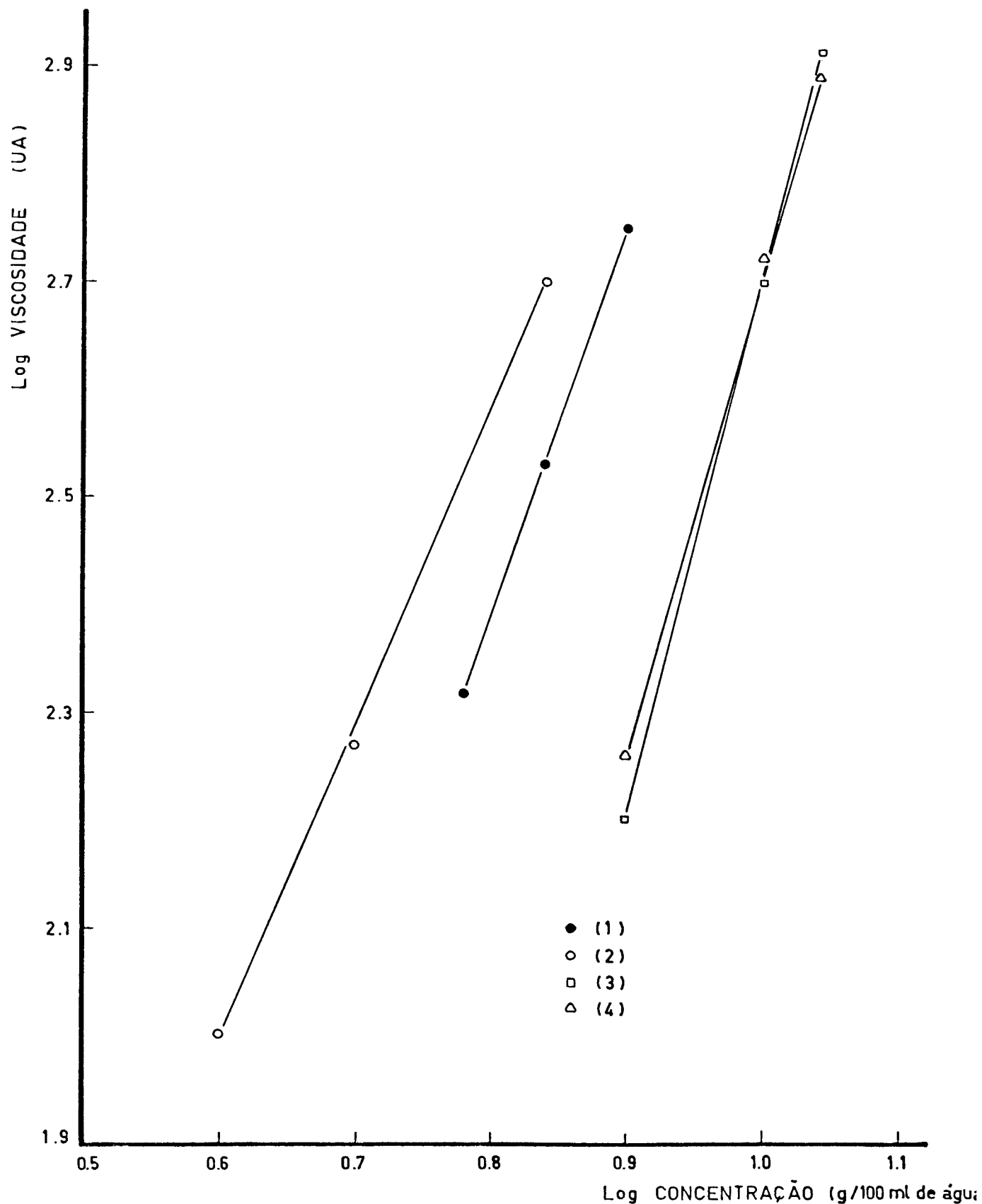


Figura 8 - Relação entre o logaritmo da viscosidade máxima e o logaritmo da concentração das suspensões do amido de milho (1), amido fosfatado obtido pelo processo convencional (2), amido extrusado com TPS (3) e amido extrusado sem TPS (4).

Tabela 11 - Efeito da concentração das suspensões dos amidos nas propriedades viscoamilográficas

	Concentração do amido (g/100 mL de água)	Propriedades viscoamilográficas		
		Viscosidade máxima (UA)	Viscosidade a 50°C (UA)	Temperatura de pasta (°C)
Amido de milho	6,0	210	580	88,5
	7,0	340	800	82,0
	8,0	560	>1000	77,5
Amido fosfatado obtido pelo pro- cesso convencio- nal	4,0	100	90	79,0
	5,0	185	190	78,0
	7,0	500	420	76,0
Amido extrusado com TPS	8,0	160	40	28,0
	10,0	540	140	26,0
	11,0	810	200	25,5
Amido extrusado sem TPS	8,0	180	60	31,0
	10,0	520	160	26,0
	11,0	780	220	25,5

fluenciada principalmente pela presença de grânulos inchados, sendo o entumescimento destes um processo de primeira ordem que depende da quantidade inicial dos grânulos não inchados. Assim, é possível que os produtos extrusados possuíssem quantidade de grânulos susceptíveis ao entumescimento menor que os outros amidos, devido à quebra de sua estrutura granular durante o processo de extrusão. A semelhança das retas obtidas com amido extrusado com e sem TPS indicaram que a introdução de grupos fosfatos nas moléculas dos constituintes do amido não influenciou a viscosidade de suas pastas, provavelmente porque os grânulos de amido danificados no processo de extrusão são capazes de absorver água e incharem, minimizando o efeito dos grupos fosfatos na viscosidade. Por outro lado, o amido de milho mostrou ser menos susceptível ao inchamento que amido fosfatado obtido pelo processo convencional. Neste caso, é possível que os grupos fosfatos esterificados no amido tenham colaborado com o entumescimento dos grânulos, talvez pela repulsão das cargas destes grupos que provocaram um maior estiramento das cadeias do polissacarídeo, facilitando a absorção de água.

Na mesma concentração que a do amido de milho a pasta do amido fosfatado obtido pelo processo convencional apresentou menor viscosidade a 50°C (tab. 11) indicando uma menor tendência desse amido à retrogradação. Estes resultados foram semelhantes aos relatados por PASCHALL et al. (1967) para amido fosfatado.

Os resultados do efeito da concentração do amido nas propriedades de pasta indicaram que as suspensões dos produtos extrusados foram mais susceptíveis à agitação mecânica e aquecimento que as do amido de milho e amido fosfatado obtido pelo processo convencional. As temperaturas de pasta e viscosidade a 50°C dos amidos extrusados foram menores que aquelas apresentadas pelo amido de milho e amido fosfatado pelo processo convencional.

2. Efeito do pH

O efeito do pH nas propriedades viscoamilográficas das suspensões de amido do milho a 8,0 g/100 mL de água está apresentado na figura 9 e tabela 12, do amido fosfatado obtido pelo processo convencional a 7,0 g/100 mL de água na figura 10 e tabela 13, do amido extrusado com TPS a 10,0 g/100 mL de água na figura 11 e tabela 14 e de amido extrusado sem TPS a 10,0 g/100 mL de água na figura 12 e tabela 15.

As pastas do amido de milho tiveram valores de viscosidade máxima menores a pH 3,0 e 8,0. Foi observado um decréscimo marcante nas características de viscosidade a pH 3,0 após atingir a viscosidade máxima, provavelmente devido à hidrólise do amido neste valor de pH. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por CRUZ (1982) e SCHIRMER (1982).

Nas pastas do amido fosfatado obtido pelo processo convencional foi observado um decréscimo na temperatura de pasta e um aumento na viscosidade máxima com a elevação do pH. Possivelmente, a dissociação dos grupos fosfatos tenha provocado uma maior repulsão entre estes, aumentando a viscosidade. A pasta deste produto apresentou menor viscosidade em pH 3,0 e foi mais estável neste pH que a do amido de milho.

Não foram observadas diferenças significativas nos amilogramas dos produtos extrusados com e sem TPS. As pastas dos produtos extrusados não apresentaram uma relação nítida entre a viscosidade máxima e variações no pH. A temperatura de pasta da pasta do amido extrusado com TPS foi constante em relação a variações no pH, enquanto que a do amido extrusado sem TPS foi um pouco maior entre os valores de pH de 3,0 a 5,0. Os produtos extrusados apresentaram menores e mais estáveis valores de viscosidade a 50°C, a pH 3,0

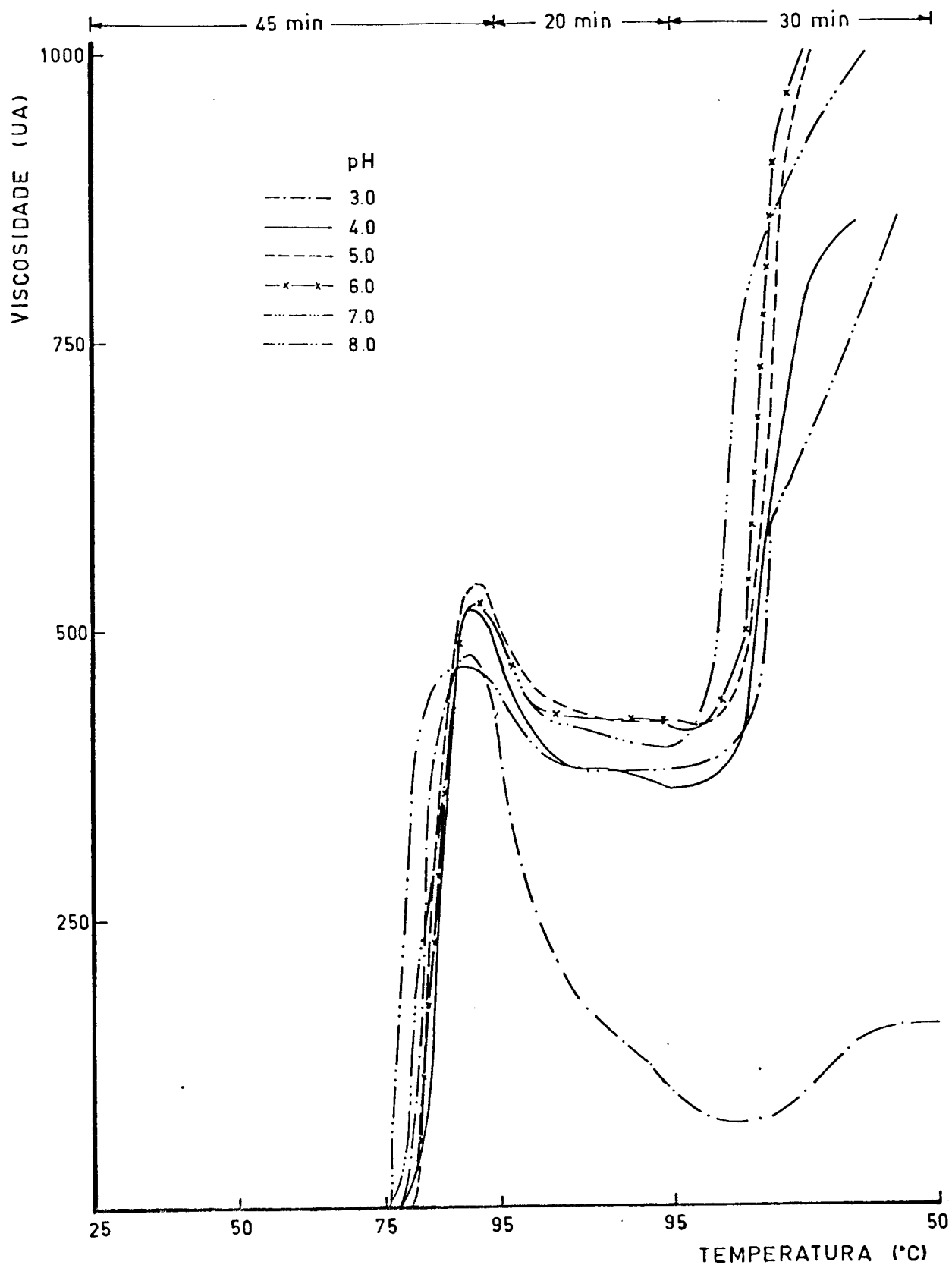


Figura 9 - Efeito do pH nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido de milho a 8,0 g/100 mL de água.

Tabela 12 - Efeito do pH nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido de milho a 8,0 g/100 mL de água.

pH	Viscosidade máxima (UA)	Viscosidade a 50°C (UA)	Temperatura de pasta (°C)
3,0	480	160	78,0
4,0	520	900	78,0
5,0	540	> 1000	80,0
6,0	525	> 1000	78,5
7,0	525	> 1000	76,0
8,0	470	860	76,0

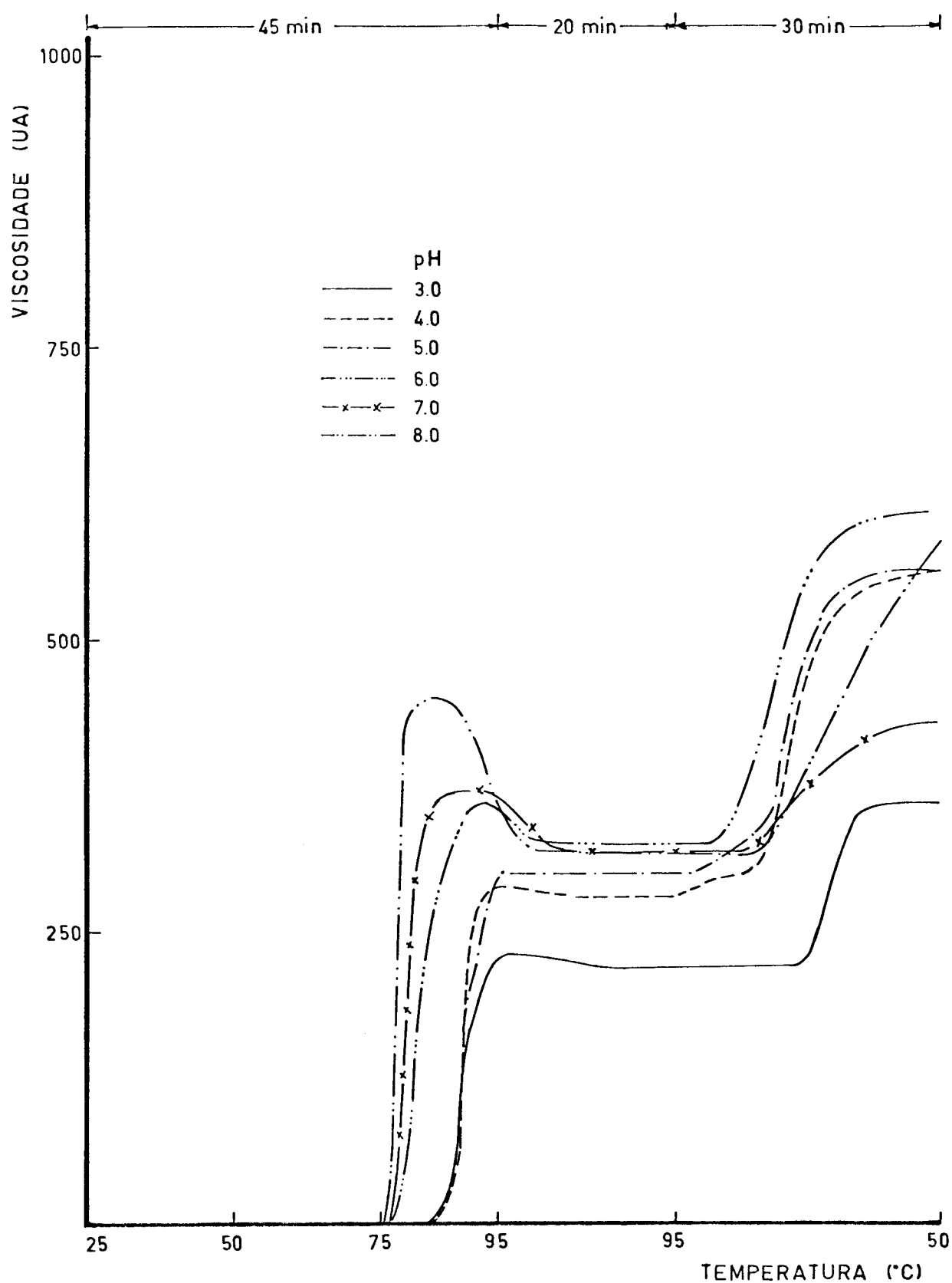


Figura 10 - Efeito do pH nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido fosfatado obtido pelo processo convencional a 7,0 g/100 mL de água.

Tabela 13 - Efeito do pH nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido fosfatado obtido pelo processo convencional a 7,0 g/100 mL de água.

pH	Viscosidade máxima (UA)	Viscosidade a 50°C (UA)	Temperatura de pasta(°C)
3,0	280	360	90,0
4,0	290	560	91,0
5,0	300	560	90,0
6,0	360	610	78,0
7,0	370	430	77,0
8,0	450	580	76,0

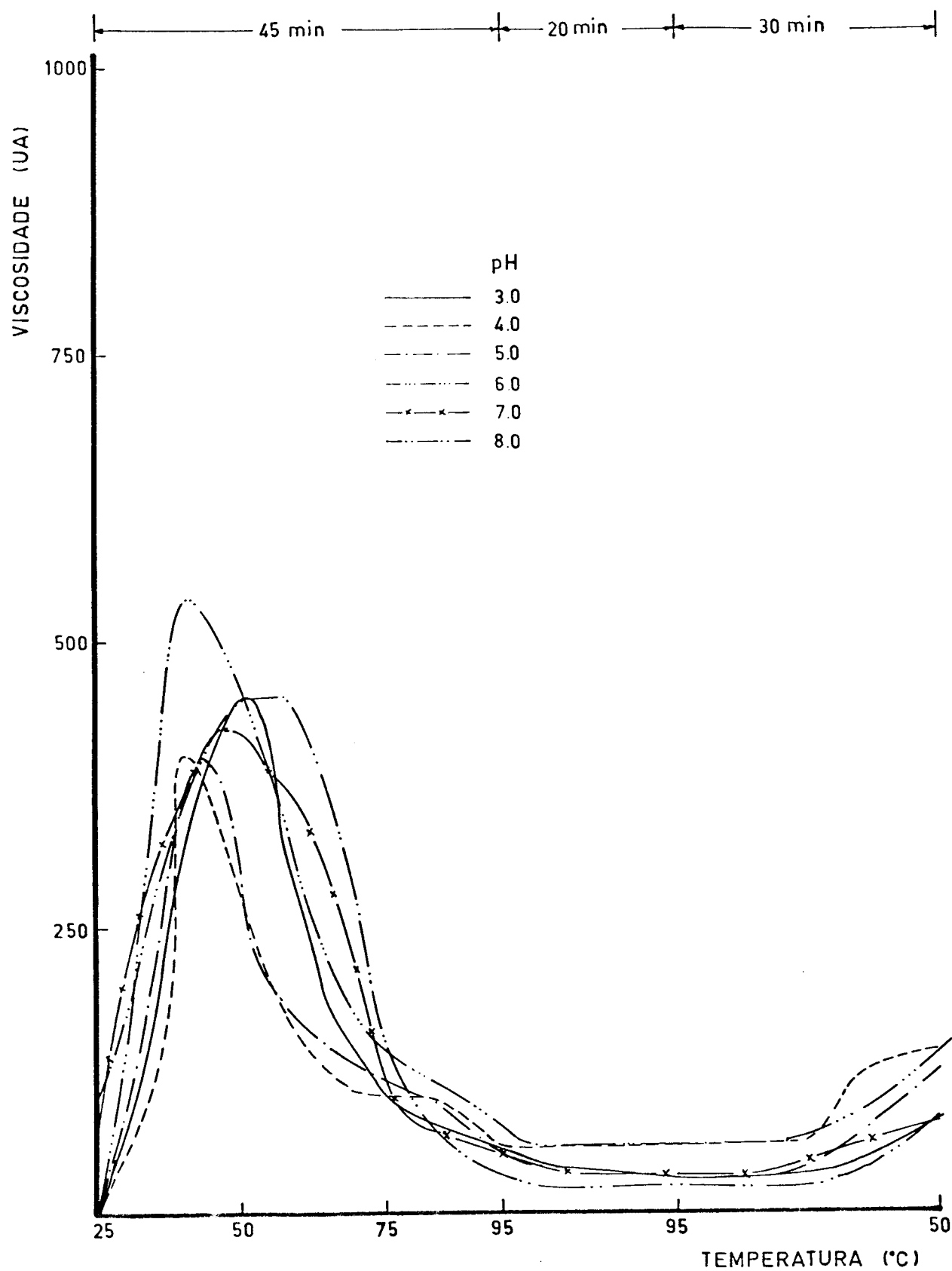


Figura 11 - Efeito do pH nas propriedades viscoamiliográficas da suspensão do amido extrusado com TPS a 10,0 g/100 mL de água.

Tabela 14 - Efeito do pH nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido extrusado com TPS a 10,0 g/100 mL de água.

pH	Viscosidade máxima (UA)	Viscosidade a 50°C (UA)	Temperatura de pasta (°C)
3,0	450	80	26,0
4,0	400	140	26,0
5,0	400	125	26,0
6,0	540	140	26,0
7,0	420	80	26,0
8,0	450	80	26,0

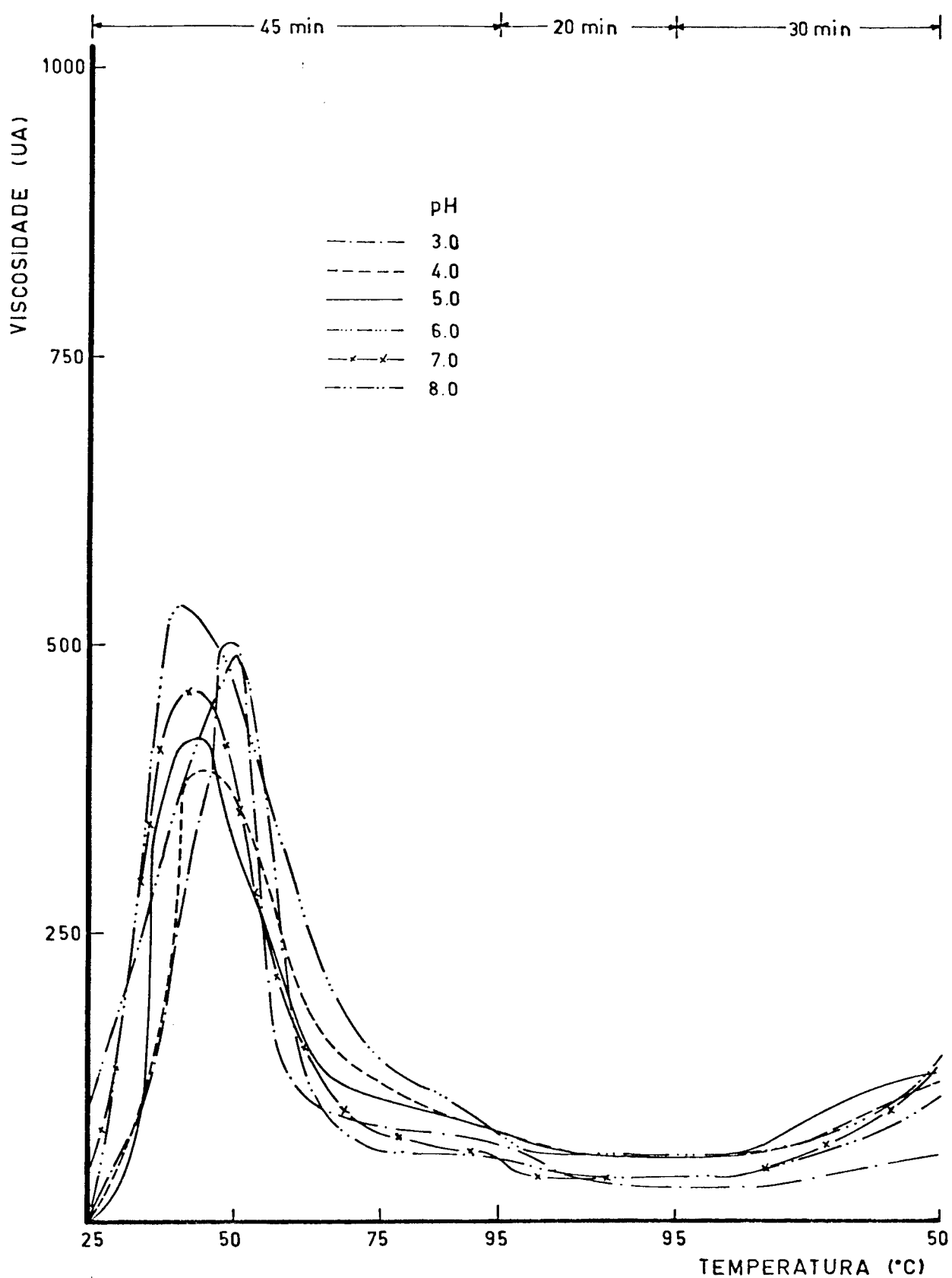


Figura 12 - Efeito do pH nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido extrusado sem TPS a 10,0 g/100 mL de água.

Tabela 15 - Efeito do pH nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido extrusado sem TPS a 10,0 g/100 mL de água.

pH	Viscosidade máxima (UA)	Viscosidade a 50°C (UA)	Temperatura de pasta (°C)
3,0	500	60	26,5
4,0	440	120	26,5
5,0	420	130	27,0
6,0	520	160	26,0
7,0	465	140	26,0
8,0	490	110	26,0

que o amido do milho.

Comparando os amilogramas das amostras estudadas verificamos que amido extrusado com e sem TPS foram os produtos que sofreram as menores variações das suas propriedades viscoamilográficas em função do pH. Isto pode ter ocorrido devido à estrutura danificada dos grânulos de amido que mascarou a influência dos grupos fosfatos e da hidrólise do amido.

3. Efeito de sacarose

As figuras de 13 a 16 mostram os amilogramas obtidos a partir das suspensões do amido de milho a 8,0 g/100 mL de solução de sacarose, do amido fosfatado obtido pelo processo convencional a 7,0 g/100 mL de solução de sacarose e dos amidos extrusados com e sem TPS a 10,0 g/100 mL de solução de sacarose. A tabela 16 apresenta alguns parâmetros viscoamilográficos obtidos destes amilogramas.

O aumento da concentração deste açúcar provocou um aumento na temperatura de pasta e nas viscosidades máxima e a 50°C das pastas do amido de milho (fig. 13 e tab. 16). Estes resultados estão de acordo com trabalhos da literatura que mostraram que sacarose em certas concentrações retarda a gelatinização de amido e aumenta as características de viscosidade (D'APPOLONIA, 1972; CRUZ, 1982 e SCHIRMER, 1982).

A pasta do amido fosfatado obtido pelo processo convencional apresentou comportamento semelhante a do amido de milho com respeito aos valores de viscosidade a 50°C. A temperatura de pasta da suspensão deste produto aumentou somente em concentração de sacarose de 25,0 g/100 mL. Entretanto, a viscosidade máxima diminuiu, para concentrações de sacarose de 5,0 g/100 mL, aumentando para concentrações superiores deste açúcar. SCHIRMER (1982) observou que a

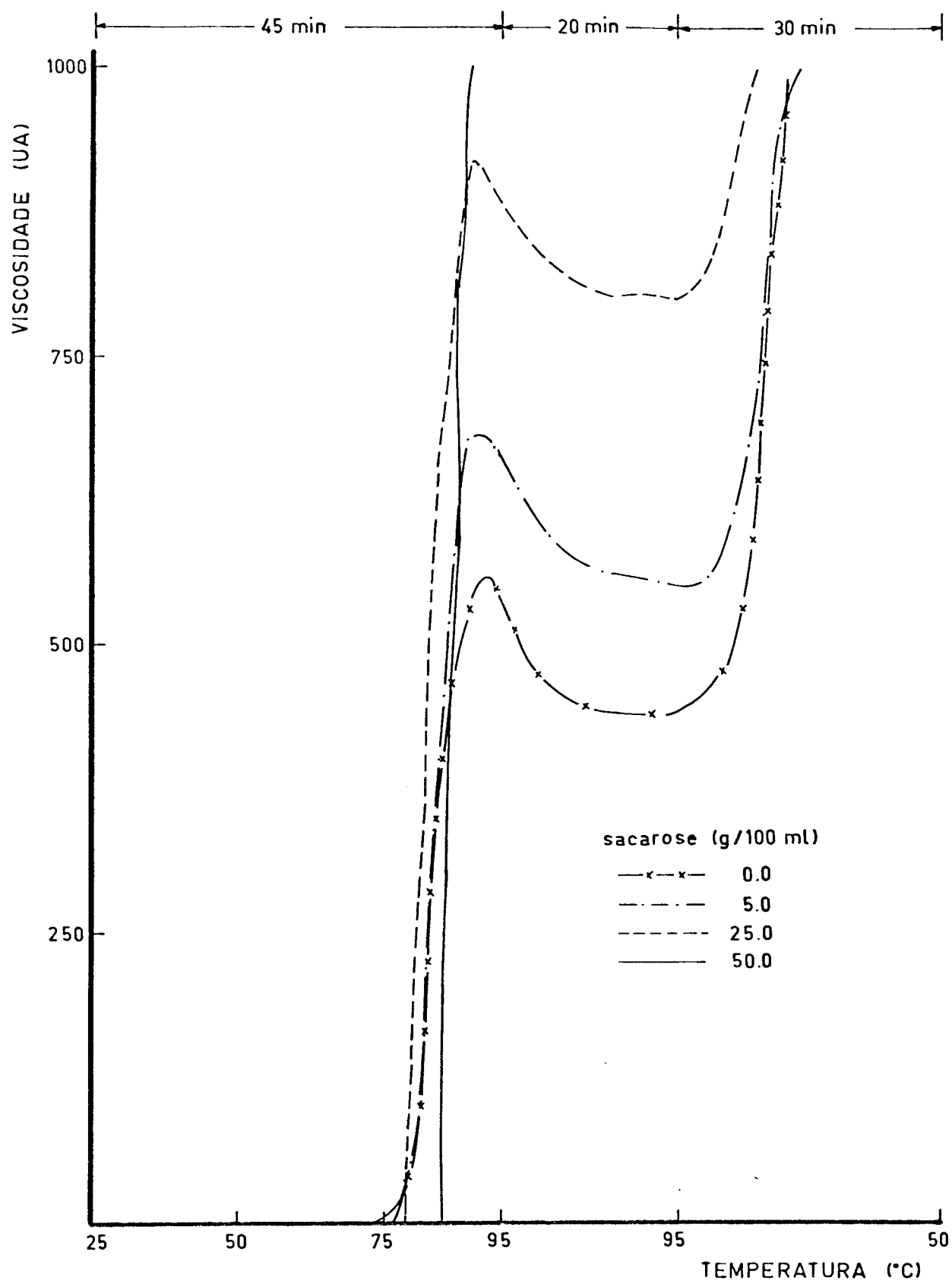


Figura 13 - Efeito da concentração de sacarose nas propriedades viscoamperométricas da suspensão do amido de milho a 8,0 g/100 mL de solução de sacarose.

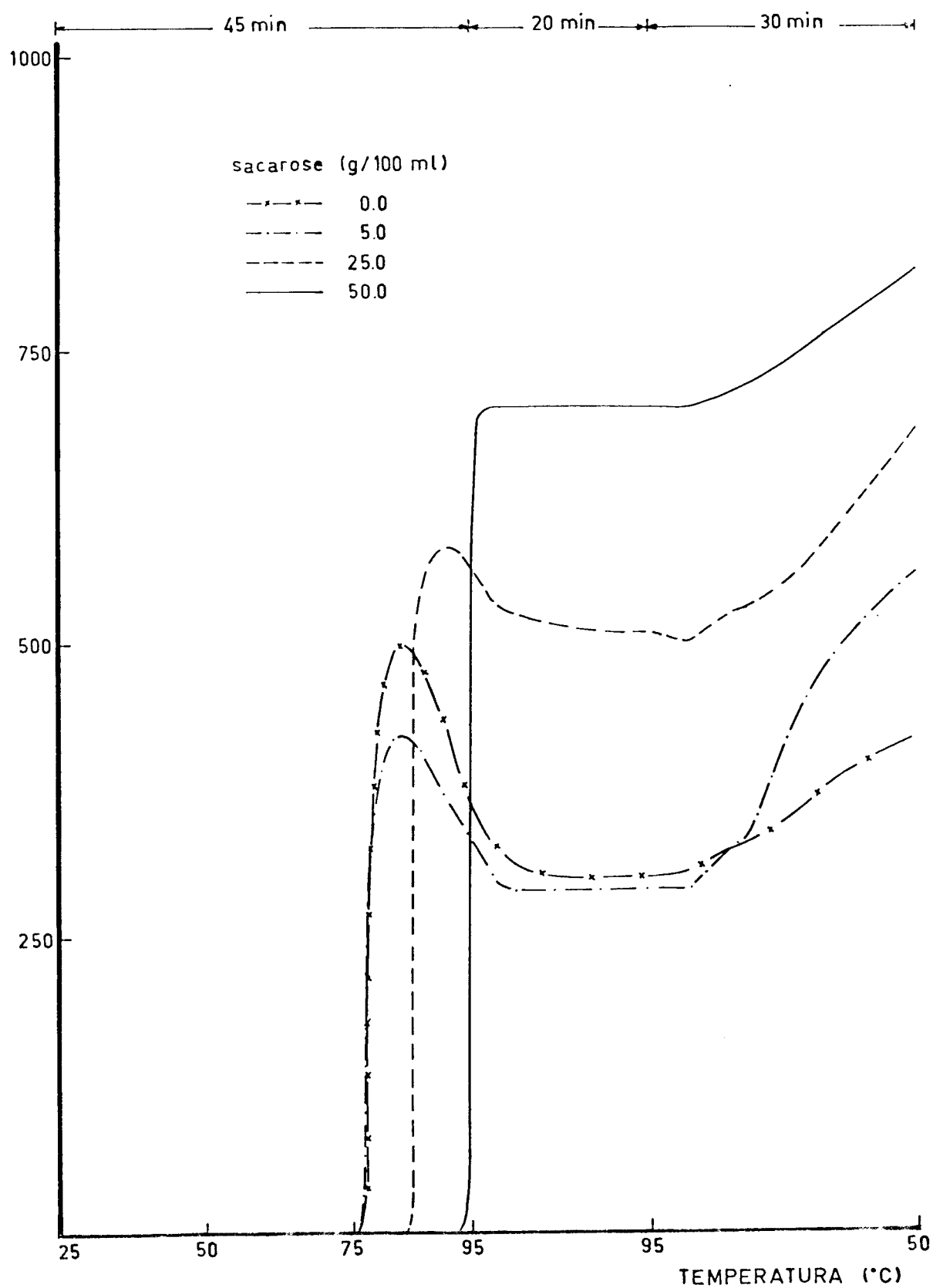


Figura 14 - Efeito da concentração de sacarose nas propriedades viscoamilo-
lográficas da suspensão do amido fosfatado obtido pelo proces-
so convencional a 7,0 g/100 mL de solução de sacarose.

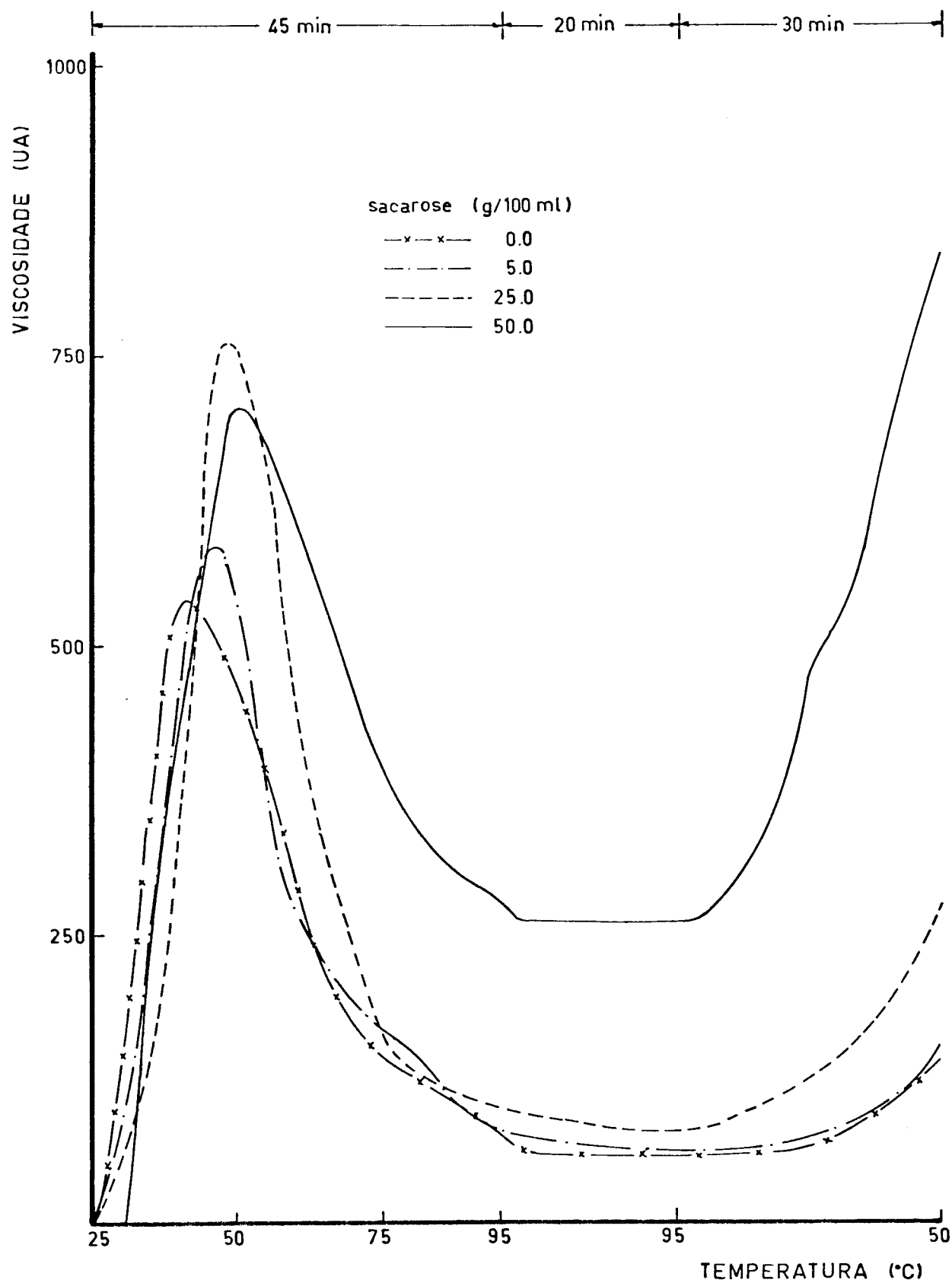


Figura 15 - Efeito da concentração de sacarose nas propriedades viscoamilo-
lográficas da suspensão do amido extrusado com TPS a 10,0 g/
100 mL de solução de sacarose.

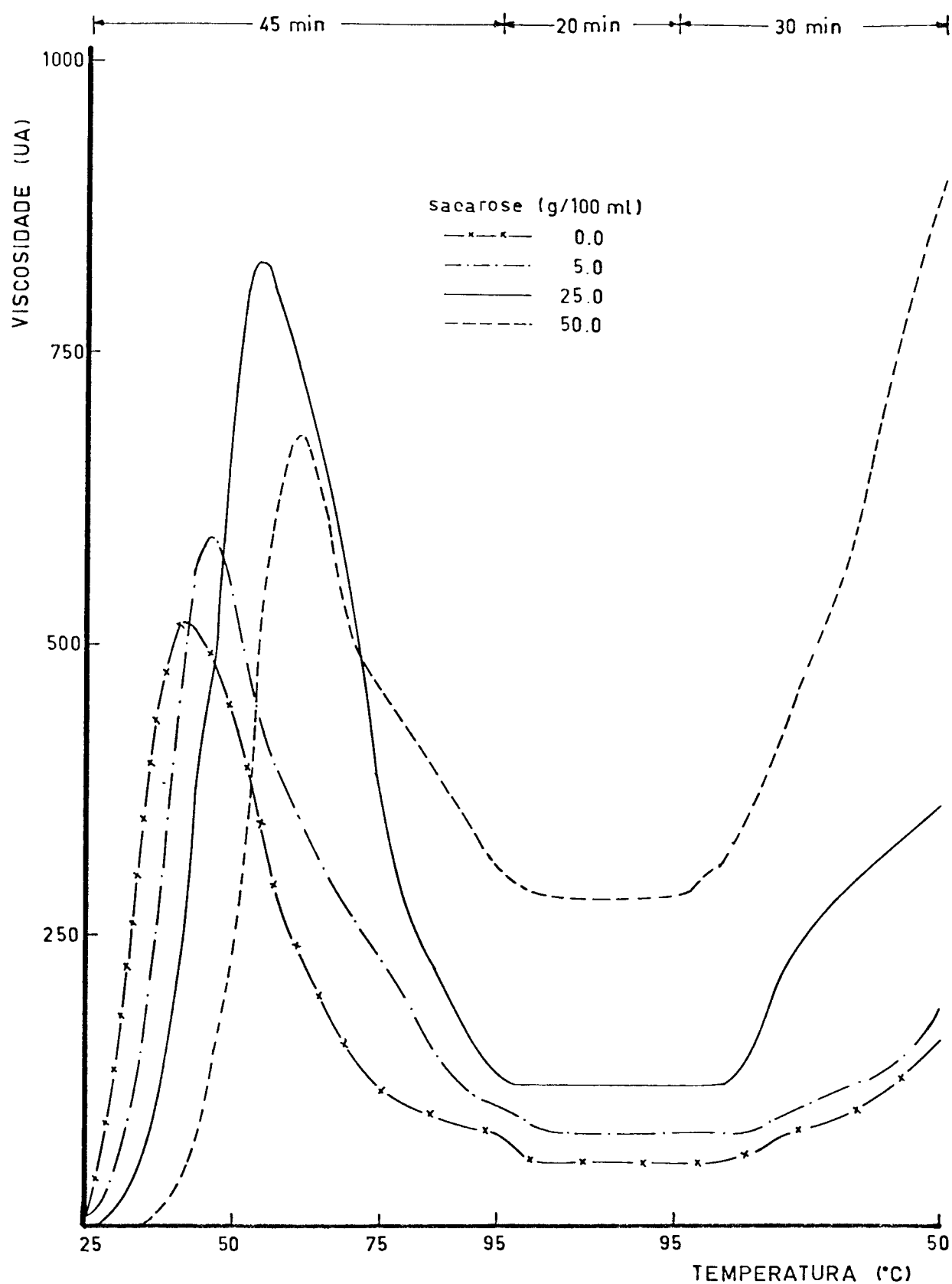


Figura 16 - Efeito da concentração de sacarose nas propriedades viscoamperométricas da suspensão do amido extrusado sem TPS a 10,0 g/100 mL de solução de sacarose.

Tabela 16 - Efeito da concentração de sacarose nas propriedades viscoamilográficas das suspensões dos amidos

	Concentração de sacarose (g/100 mL)	Propriedades viscoamilográficas		
		Viscosidade máxima (UA)	Viscosidade a 50°C (UA)	Temperatura de pasta (°C)
Amido de milho a 8,0 g/100 mL de solução de sacarose	0,0	560	>1000	77,5
	5,0	680	>1000	78,0
	25,0	920	>1000	79,0
	50,0	>1000	...	84,5
Amido fosfatado obtido pelo processo convencional a 7,0 g/100 mL de solução de sacarose	0,0	500	420	76,0
	5,0	420	560	76,0
	25,0	580	680	84,5
	50,0	700	770	92,5
Amido extrusado com TPS a 10,0 g/100 mL de solução de sacarose	0,0	540	140	26,0
	5,0	560	150	26,0
	25,0	760	270	26,5
	50,0	700	840	31,5
Amido extrusado sem TPS a 10,0 g/100 mL de solução de sacarose	0,0	520	160	26,0
	5,0	590	200	26,0
	25,0	830	360	30,0
	50,0	680	900	37,0

elevação da concentração de sacarose até 40% provocava um decréscimo nas características de viscosidade da pasta de amido fosfatado com GS de 0,055 e um aumento para produtos com GS de 0,113 e 0,147. No período de temperatura constante e igual a 95,0°C as pastas do amido fosfatado com 25,0 e 50,0 g de sacarose/100 mL mostraram maior estabilidade que as do amido de milho.

As pastas dos amidos extrusados apresentaram modificações similares entre si em diferentes concentrações de sacarose (figs. 15 e 16 e tab. 16). A viscosidade a 50°C de suas pastas aumentou com a elevação da concentração de sacarose à semelhança do observado para o amido de milho e amido fosfatado obtido pelo processo convencional. Maiores temperaturas de pasta foram verificadas em concentração de sacarose de 25,0 e 50,0 g/100 mL sendo as do produto extrusado sem TPS maiores. Este comportamento foi similar ao do amido fosfatado obtido pelo processo convencional. A viscosidade máxima aumentou até concentração do açúcar de 25,0 g/100 mL, diminuindo para concentração de 50,0 g/100 mL.

A presença de sacarose na concentração de 50,0 g/100 mL em pastas de amido extrusado com e sem TPS provocou um decréscimo menos intenso na viscosidade, após alcançar a viscosidade máxima, indicando que este açúcar conferiu maior estabilidade ao grânulo. Estes resultados foram semelhantes aos encontrados para amido fosfatado obtido pelo processo convencional.

Comparando a influência da sacarose nos quatro produtos estudados verificamos que os amilogramas do amido de milho foram os que apresentaram diferenças mais marcantes no valor de máxima. Possivelmente, a sacarose tenha colaborado na manutenção da estrutura do grânulo deste amido.

4. Efeito de cloreto de sódio

As figuras de 17 a 20 e tabela 17 mostram o efeito de diferentes concentrações de cloreto de sódio nas propriedades viscoamilográficas dos produtos estudados.

As pastas do amido de milho em diferentes concentrações de cloreto de sódio (fig. 17 e tab. 17) não apresentaram variações marcantes na viscosidade máxima como observado por D'APPOLONIA (1972) em amido de trigo e SCHIRMER (1982) em amido de milho. Entretanto, como encontrado por estes autores, um aumento na temperatura de pasta foi verificado com a elevação da quantidade de cloreto de sódio. Pode ser observado ainda que o NaCl aumentou a estabilidade da pasta após atingir a viscosidade máxima, confirmando que o cloreto de sódio colabora na manutenção da integridade dos grânulos de amido.

A adição de NaCl aumentou a temperatura de pasta e reduziu a viscosidade máxima da pasta do amido fosfatado obtido pelo processo convencional (fig. 18 e tab. 17). Estes resultados estão de acordo com os obtidos por SCHIRMER (1982) para amidos fosfatados. A redução dos valores de viscosidade máxima não foi tão marcante quanto a observada por SCHIRMER (1982), possivelmente devido ao menor GS do amido fosfatado estudado neste trabalho. As pastas do amido fosfatado obtido pelo processo convencional contendo 1,0 e 2,5 g/100 mL de cloreto de sódio apresentaram um aumento de viscosidade no final do período de temperatura constante e igual a 95°C.

As pastas dos amidos extrusados com e sem TPS também mostraram maiores temperaturas de pasta na presença de cloreto de sódio (figs. 19 e 20 e tab. 17). Os valores de viscosidade máxima e viscosidade a 50°C não apresentaram variações significativas. Em relação ao amido extrusado sem TPS, o aumento da temperatura de pasta e as variações de viscosidade máxima não foram significativamen-

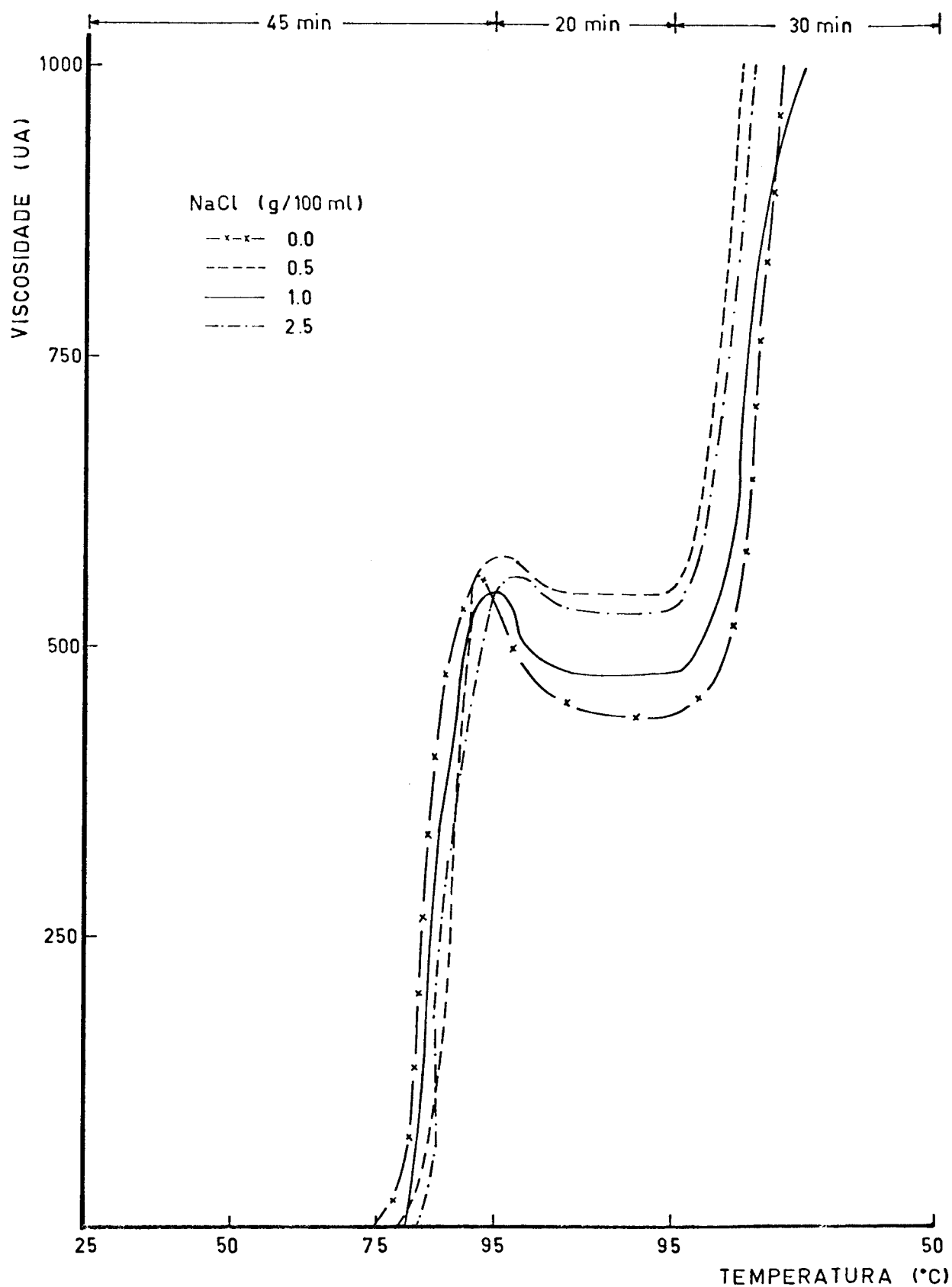


Figura 17 - Efeito da concentração de cloreto de sódio nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido de milho a 8,0 g/100 mL de solução de cloreto de sódio.

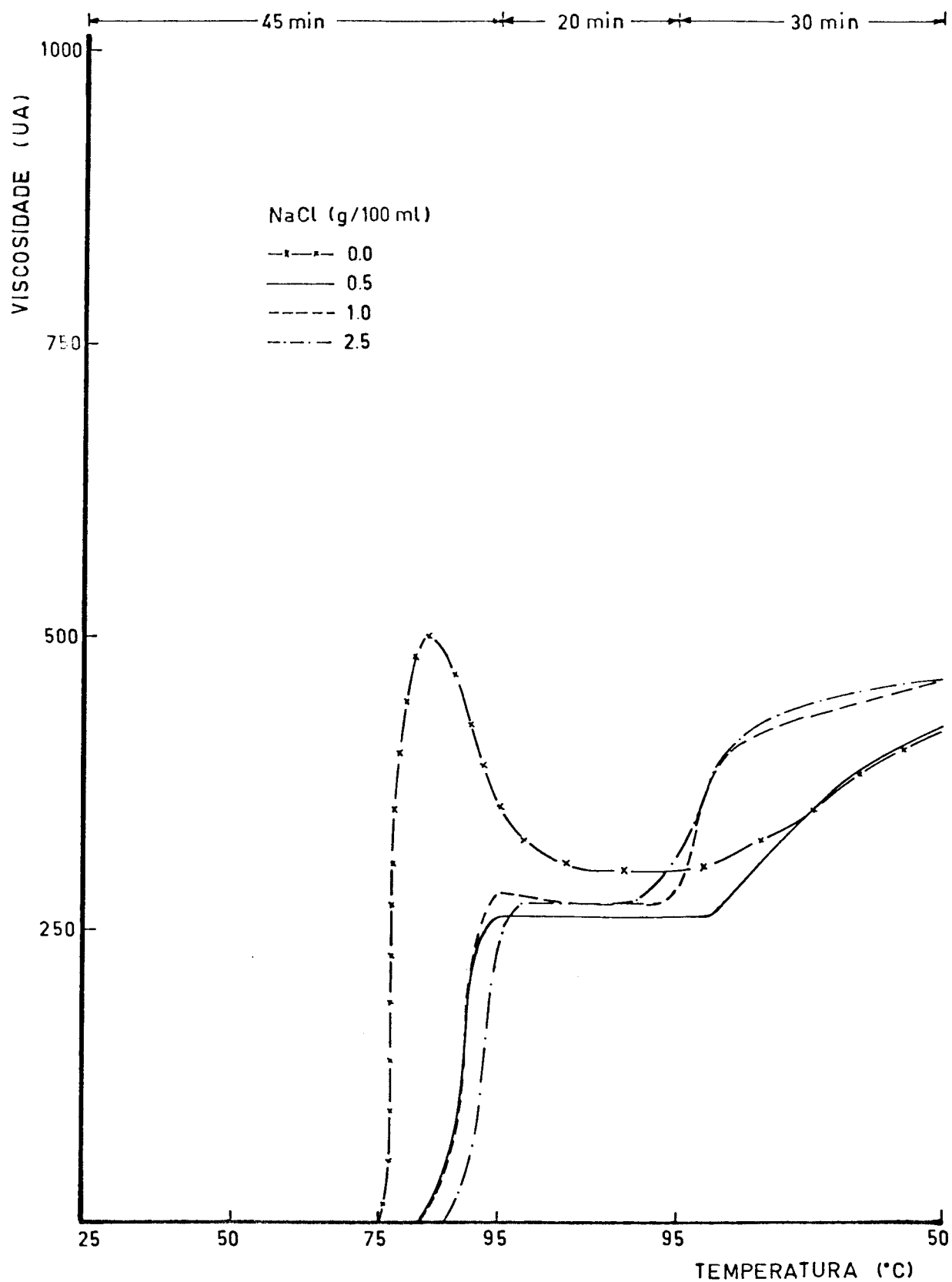


Figura 18 - Efeito da concentração de cloreto de sódio nas propriedades viscoamiliográficas da suspensão do amido fosfatado obtido pelo processo convencional a 7,0 g/100 mL de solução de cloreto de sódio.

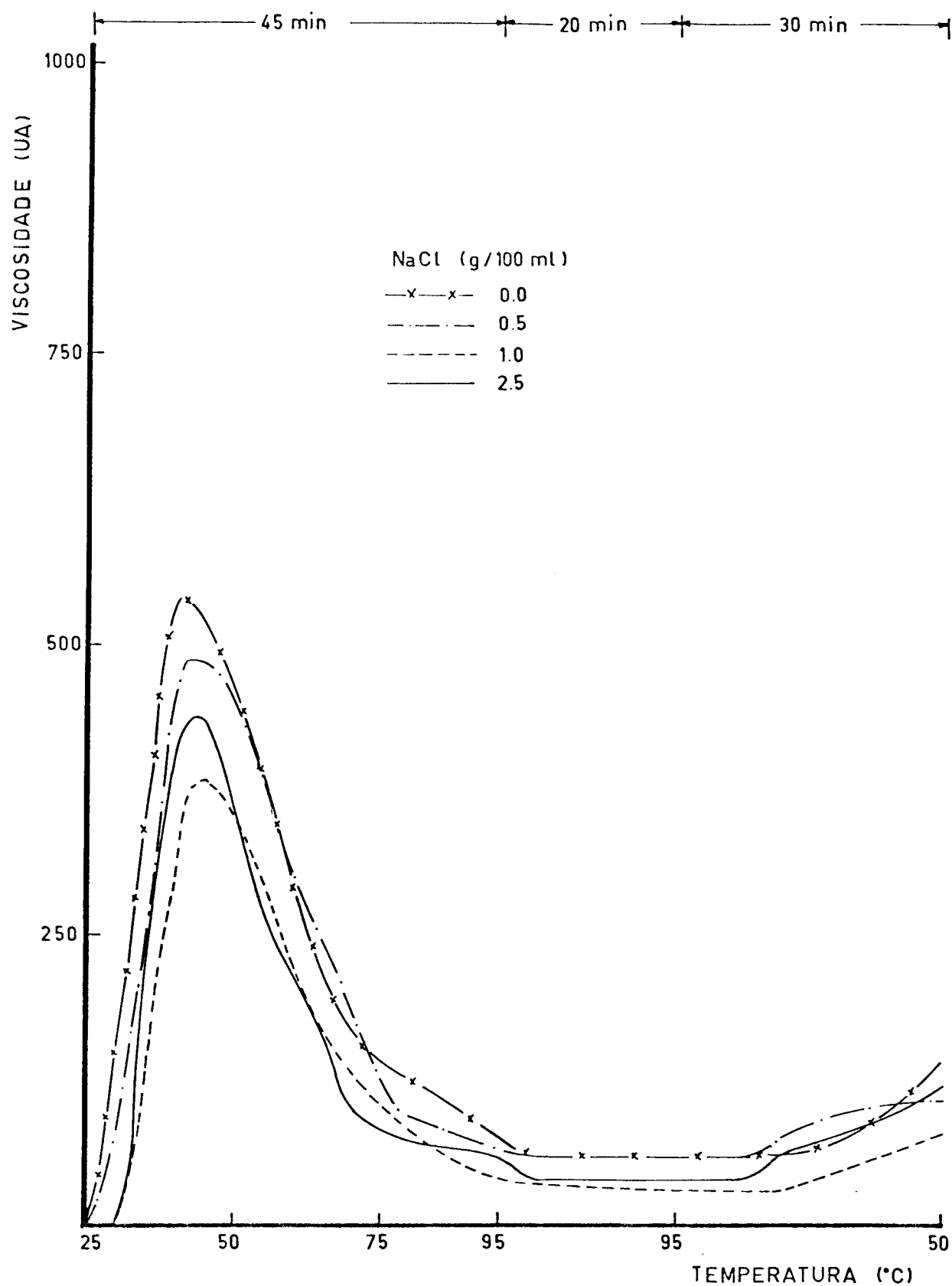


Figura 19 - Efeito da concentração de cloreto de sódio nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido extrusado com TPS a 10,0 g/100 mL de solução de cloreto de sódio,

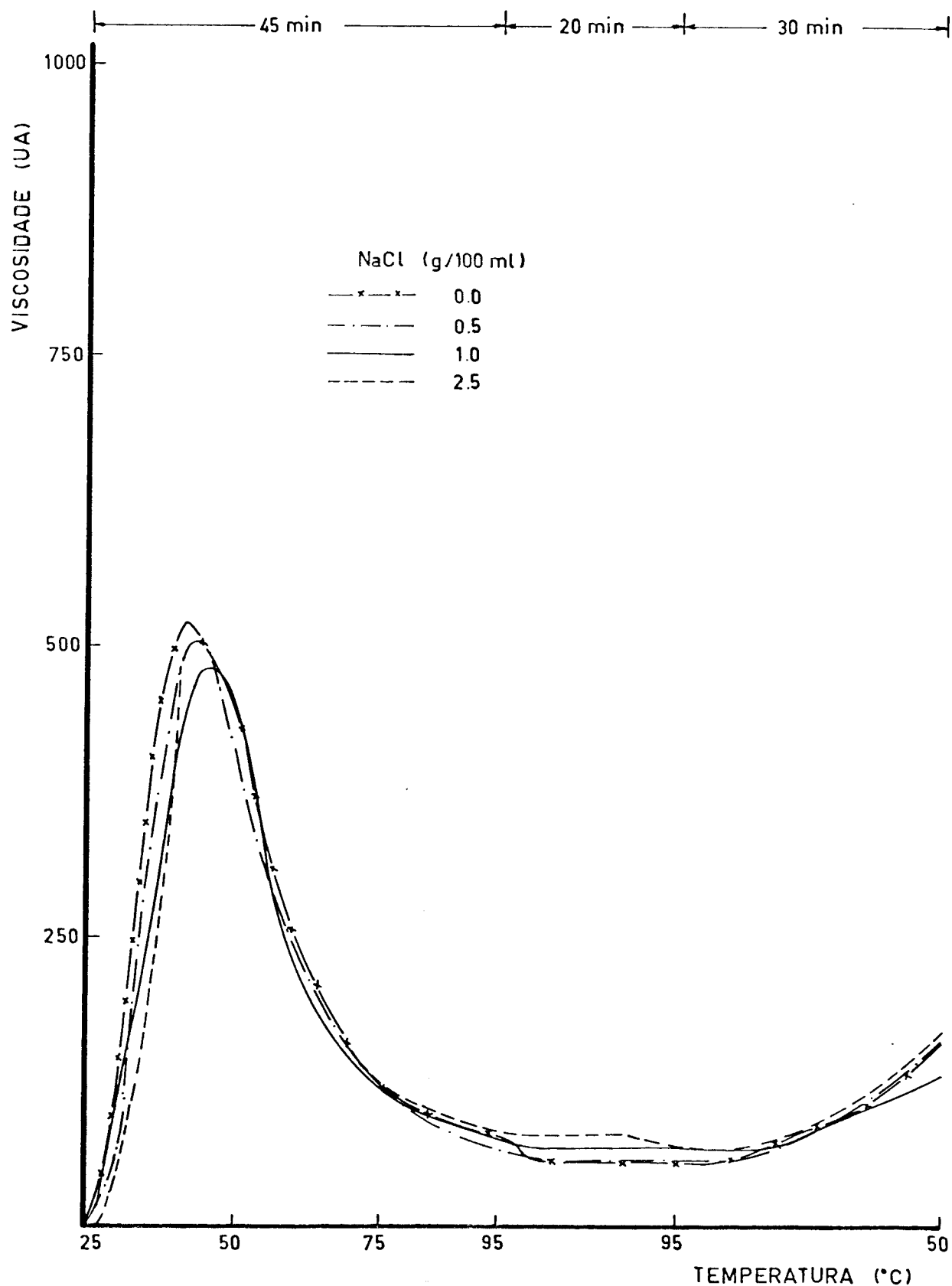


Figura 20 - Efeito da concentração de cloreto de sódio nas propriedades viscoamilográficas da suspensão do amido extrusado sem TPS a 10,0 g/100 mL de solução de cloreto de sódio.

Tabela 17 - Efeito da concentração de cloreto de sódio nas propriedades viscoamilográficas das suspensões dos amidos

	Concentração de cloreto de sódio (g/100 mL)	Propriedades viscoamilográficas		
		Viscosidade máxima (UA)	Viscosidade a 50°C (UA)	Temperatura de pasta (°C)
Amido de milho a 8,0 g/100 mL de solução de cloreto de sódio	0,0	560	> 1000	77,5
	0,5	580	> 1000	79,5
	1,0	550	> 1000	80,5
	2,5	565	> 1000	82,5
Amido fosfatado obtido pelo processo convencional a 7,0 g/100 mL de solução de cloreto de sódio	0,0	500	420	76,0
	0,5	260	420	78,0
	1,0	280	460	79,0
	2,5	270	460	82,0
Amido extrusado com TPS a 10,0 g/100 mL de solução de cloreto de sódio	0,0	540	140	26,0
	0,5	490	110	26,5
	1,0	380	80	30,5
	2,5	440	120	30,5
Amido extrusado sem TPS a 10,0 g/100 mL de solução de cloreto de sódio	0,0	520	160	26,0
	0,5	500	160	26,5
	1,0	460	140	26,5
	2,5	500	170	27,5

te maiores nas pastas do amido extrusado com TPS. Talvez, devido ao estado de gelatinização em que se encontravam os grânulos do amido extrusado.

Em todos os produtos estudados, a adição de cloreto de sódio retardou a gelatinização e modificou principalmente a viscosidade máxima das pastas do amido fosfatado obtido pelo processo convencional.

V. CONCLUSÕES

Considerando-se os experimentos realizados, pode ser concluído que:

1 - É possível obter amido fosfatado com baixo grau de substituição durante o processo de extrusão com uma dispersão de TPS e amido a 16,4% de umidade.

2 - A reação de esterificação do amido por TPS ocorre durante o processo de extrusão com maior intensidade a temperatura de 200°C, concentração de TPS igual ou superior a 1,40 g/mL de água e pH 8,5.

3 - Os grupos fosfatos introduzidos no amido durante o processo de extrusão aumentam a claridade de pasta do amido e diminuem a sua tendência à retrogradação. Por outro lado, não alteram o IAA e ISA, que são influenciados pelo processo de extrusão.

4 - As propriedades de pasta do amido fosfatado obtido por extrusão (GS 0,0022) não são influenciadas significativamente pela presença dos grupos fosfatos e sim, pelo processo de extrusão.

5- As pastas do amido fosfatado obtido no extrusor Brabender tipo 20 D-N (GS 0,0022) são relativamente estáveis em diferentes valores de pH e concentrações de cloreto de sódio. A presença de sacarose influencia principalmente a viscosidade máxima e a concentração do amido modifica todas as propriedades viscoamilográficas.

VI - BIBLIOGRAFIA

- 1) AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS (AACC) - Approved methods of the AACC. 7^a ed., St. Paul, 1969.
- 2) ANDERSON, R.A.; CONWAY, N.F.; PFEIFER, V.F. & GRIFFIN, E.L.Jr.- Roll and extrusion-cooking of grain sorghum grits. Cereal Science Today 14(11): 372-381, 1969.
- 3) BERGTHALLER, W. von & STEPHAN, A. - Effect of phosphate-modified starch on the retention of freshness by bread. Brot Gebäck 24(12): 227-231, 1970 (Chemical Abstracts 74: 110547 u).
- 4) BERGTHALLER, W. von - Untersuchungen über die Herstellung von Phosphorsäureestern der Stärke. Die Stärke 23(3): 73 - 79, 1971.
- 5) BLIGH, E.G. & DYER, W.J. - A rapid method of total lipid extraction and purification. Canadian Journal of Biochemistry and Physiology 37: 911-917, 1959.
- 6) BYKOVA, S.T.; ZHUSHMAN, A.I.; MISIKOVA, E.A. & LUK'YANOV, A.B.- Effect of the duration of thermal treatment on the properties of starch phosphates. Sakh. Prom. 43(7): 63-65, 1969. (Chemical Abstracts 71: 82864 n).
- 7) CAMPBELL, A.M. & BRIANT, A.M. - Wheat starch pastes and gels containing citric acid and sucrose. Food Research s.1, 22: 358-366, 1957.

- 8) CHIANG, B.Y. & JOHNSON, J.A. - Gelatinization of starch in extruded products. Cereal Chemistry 54(3): 436-443, 1977.
- 9) CHIANG, B.Y. & JOHNSON, J.A. - Measurement of total and gelatinized starch by glucoamilase and o-toluidin reagent. Cereal Chemistry 54(3): 429-435, 1978.
- 10) CRUZ, R. - Isolamento caracterização e modificações de amido de chuchu. Campinas, 1982 (Tese, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, xerox).
- 11) D'APPOLONIA, B.L. - Effect of bread ingredients on starch gelatinization properties as measured by the amylograph. Cereal Chemistry 49: 532-543, 1972.
- 12) EL DASH, A.A. - Application and control of thermoplastic extrusion of cereals for food and industrial uses. In: POMERANZ, Y. & MUNCH, L. eds. - Cereals a renewable resource: theory and practice. St. Paul, American Association of Cereal Chemists, 1982a. p. 165-216.
- 13) EL DASH, A.A. - Thermoplastic extrusion of food: theory and techniques. Campinas, (s. ed.), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1982b. p. 03-42.
- 14) EL DASH, A.A.; GONZALES, R. & CIOL, M. - Response surface methodology in the control of thermoplastic extrusion of starch. In: JOWITT, R. ed. - Extrusion cooking technology. New York, Elsevier Applied Science Publishers, 1983. p. 51-74.

- 15) ESTADOS UNIDOS. U.S. 3, 366, 487 - Dry cake mixes containing fractioned amylopectin and starch. Donald, H. Hughes; William T. Bedenk & Norman B. Howard. 4 June 1965. (Chemical Abstracts 68: 86282 g).
- 16) ESTADOS UNIDOS. U.S. 3, 399, 200 - Method of producing starch phosphate products continuously. Julian A. Hay. 27 Aug . 1968.
- 17) ESTADOS UNIDOS. U.S. 2, 884, 413 - Orthophosphate esters of starch. Ralph W. Kerr & Frank C. Cleveland Jr. 28 Apr. 1959.
- 18) ESTADOS UNIDOS. U.S. 3, 615, 586 - Preparing processed cheese. Rohlf, H.A.; Koch, W. & Scheurer, G. 1971 (Food Science and Technology Abstracts 4(5): 5P 728).
- 19) ESTADOS UNIDOS. U.S. 3, 060, 171 - Process for increasing the viscosity of alkali-metal phosphate-modified starches. Jacob W. Sietsema. 23 Oct. 1962.
- 20) ESTADOS UNIDOS. U.S. 3, 060, 170 - Process for increasing the viscosity of phosphate-modified starches. Jacob W. Sietsema & Linda K. Mandell. 23 Oct. 1962.
- 21) ESTADOS UNIDOS. U.S. 3, 132, 066 - Process of adding starch phosphates to paper pulp containing titanium dioxide to improve retention there of. Ralph W. Kerr & Frank C. Cleveland Jr. 5 May 1964.
- 22) ESTADOS UNIDOS. U.S. 2, 971, 954 - Purification of phosphate-

-modified starches. Rudolph Kodras. 14 Feb. 1961.

- 23) ESTADOS UNIDOS. U.S. 3, 108, 004 - Stabilizing compositions for oil-in-water emulsions. Robert H. Klostermann. 22 Oct. 1963.
- 24) ESTADOS UNIDOS. U.S. 3, 284, 443 - Starch-phosphate reactions products and method of making the same. Julian A. Hay & Forrest J. Mork. 8 Nov. 1966.
- 25) ESTADOS UNIDOS. U.S. 3, 248, 225 - The removal of suspended solids from waste food liquors. Harold E. Bode. 7 June, 1963 (Chemical Abstracts 65: 480 d).
- 26) ESTADOS UNIDOS. U.S. 3, 021, 222 - Thickening agent and method of making the same. Ralph W. Kerr & Frank C. Cleveland Jr. 13 Feb. 1962.
- 27) FAUBION, J.M. & HOSENEY, R.C. - High-temperature short-time extrusion cooking of wheat starch and flour. I. Effect of moisture and flour type on extrudate properties. Cereal Chemistry 59(6): 529-533, 1982.
- 28) FLECHE, G. - Les amidons modifiés chimiquement. Industries Alimentaires et Agricoles 96(6): 585-594, 1979.
- 29) GANZ, A.J. - Effect of sodium chloride on the pasting of wheat starch granules. Cereal Chemistry 43: 429-431, 1965.
- 30) GOMEZ, M.H. & AGUILERA, J.M. - A physicochemical model for extrusion of corn starch. Journal of Food Science 49(1): 40-43, 63, 1984.

- 31) GRÃ-BRETANHA. Brit. 1, 309, 473 - Modified starch products.
Michael Jonason. 14 Mar. 1973.
- 32) GRÃ-BRETANHA. Brit. 857, 868 - Phosphate-modified starches.
International Minerals & Chemical Corporation. 4 Jan. 1961.
- 33) GRACZA, R. - Minor Constituents of Starch. In: WHISTLER, R. L. & PASCHALL, E.F. eds. - Starch: chemistry and technology.
New York, Academic Press, 1965. v. I, p. 114.
- 34) GRAMERA, R.E.; HEEREMA, J. & PARRISH, F.W. - Distribution and structural form of phosphate ester groups in commercial starch phosphates. Cereal Chemistry 43(1): 104-111, 1966.
- 35) GREENFIELD, S. & CLIFT, M. - Analytical chemistry of condensed phosphates. New York, Pergamon Press, 1975. p. 18-24.
- 36) GUERRA, M. Josefina - Desenvolvimento de um processo de moagem de sorgo (*Sorghum bicolor*, L. Moench) e de produção de farinhas pré-gelatinizadas. Campinas, 1984. (Tese, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas xerox).
- 37) HAMILTON, R.M. & PASCHALL, E.F. - Production and uses of starch phosphates. In. WHISTLER, R.L. & PASCHALL, E.F. eds. - Starch: chemistry and technology. New York, Academic Press, 1967. v. II, p. 351-366.
- 38) HEYNS, K. & MAHLMANN, H. - Zur Frage der Rolle des Phosphats in Phosphatmodifizierten Stärken. Deutsche Lebensmittel -

Rundschau 77(4): 127-134, 1981 (Food Science and Technology Abstracts 14(5): 5L 357).

- 39) KITE, F.E. - The use of phosphates in food products. In: DE-MAN, J.M. & MELNYCHYN, P. eds. - Symposium: phosphates in food processing. Ontario, The Avi Publishing Company, INC., 1971. p. 103-120.

- 40) KOCH, H. von; BOMMER, H.D. & KOPPERS, J. - Analytische Untersuchungen von phosphatuernetzten Stärken. Die Stärke 34(1): 16-21, 1982.

- 41) KOPTELOVA, E.K.; DVININA, A.S.; ZHUSHMAN, A.I.; DUDINA, E. A.; CHEKMAREVA, I.B. - Phosphate starch for mayonnaise production. Sakharnaya Promyshlennost' 48(1): 54-58, 1974. (Food Science and Technology Abstracts 6(9): 9T 514).

- 42) McCREADY, R.M. & HASSID, W.Z. - The separation and quantitative estimation of amylose and amulopectin in potato starch. The Journal of the American Chemists Society 65: 1151-1157, 1943.

- 43) MÉTODOS ANALÍTICOS PADRÕES DA FUNDAÇÃO DE PESQUISA DAS INDÚSTRIAS DE MILHO. In: RADLEY, J.A. ed. Examination and analysis of starch and starch products. London, Applied Science Publishers LTDA, 1976. p. 151.

- 44) MERCIER, C. - Effect of extrusion-cooking on potato starch using a twin-screw French extruder. Die Stärke 29(2): 48-52, 1977.

- 45) MERCIER, C.; CHARBONNIERE, R.; GREBAUT, J. & GUERIVIERE, J.F. de
la. - Formation of amylose-lipid complexes by twin-screw extrusion cooking of manioc starch. Cereal Chemistry 57(1): 4-9, 1980.

- 46) MERCIER, C. & FEILLET, P. - Modification of carbohydrate components by extrusion cooking of cereal products. Cereal Chemistry 52(3): 283-297, 1975.

- 47) MEUSER, F. - Food technology: influence of extrusion parameters on the functional characteristics os wheat starch. República Federal da Alemanha, Werner & Pfleiderer, 1984.

- 48) NIERLE, W. - Über den Einflurs der Herstellungsbedingungen auf die Eigenschaften phosphatmodifizierter Maisstärken und deren Anwendung. Die Stärke 21(1): 13-18, 1969.

- 49) OWUSU-ANSAH, J.; VOORT, F.R. van de & STANLEY, D.W. - Physico - chemical changes in cornstarch as a function of extrusion variables. Cereal Chemistry 60(4): 319-324, 1983.

- 50) OWUSU-ANSAH, J. & VOORT, F.R. - Textural and microstructural changes in corn starch as a function of extrusion variables. Canadian Institute of Food Science and Technology 17(2): 65-70, 1984.

- 51) PASCHALL, E.F. - Phosphation with inorganic phosphate salts.
In: WHISTLER, R.L. ed. Methods in carbohydrate chamistry: starch. New York, Academic Press, 1964, v. IV, p. 294-296.

- 52) PETERSEN, N.B. - Edible starches and starch derived syrups :
food technology review n° 24. London, Noyes Data Corpora-
tion, 1975. p. 99.

- 53) RADLEY, J.A. - Industrial uses of starch and its derivatives.
London, Applied Science Publishers LTDA, 1976, p. 77.

- 54) RASPER, V. - Theorical aspects os amylographlogy. In: SHUEY,
W.C. & TRIPPLES, K.H. eds. - The Amylograph Handbook. St.
Paul, Physical Testing Methods Committee & American Associa-
tion of Cereal Chemists, 1980. p. 3-5.

- 55) REPÚBLICA FEDERAL DA ALEMANHA. GER. 2, 024, 228 - Agent for
improving the slip properties and increasing the volume of
salted natural sausage casings. Koch, W. & Maeder, H. 1971.
(Food Science and Technology Abstracts 4(9): 9S 1099).

- 56) REPÚBLICA FEDERAL DA ALEMANHA. GER. 1, 055, 470 - Phosphate-
modified starch with a high viscosity. Jacob W. Sietsema &
William C. Trotter. 16 Apr. 1959 (Chemical Abstracts 55:
10932a).

- 57) ROBERTS, H.J. - Nondegradative reactions of starch. In: WHIS-
TLER, R.L. & PASCHALL, E.F. eds. - Starch: chemistry and
technology. New York, Academic Press, 1965. v. I, p. 452-
455.

- 58) ROSSEN, J.L. & MILLER, R.C. - Food extrusion. Food Technology
27(8): 46-53, 1973.

- 59) RYBAKOVA, Yu.S.; MOSKVINA, L.I.; PRONYAEVA, T.I.; MARSHALKIN, G. A. & LUK'YANOV, A.B. - Stabilization of cocoa beverages. Khleboperkarnaya i Konditerskaya Promyshlennost' 16(16): 19-20, 1972. (Food Science and Technology Abstracts 5(5): 5H 772).
- 60) SÃO PAULO - DECRETO Nº 12.486 - Diário Oficial do Estado de São Paulo. 20 Out. 1978.
- 61) SCHIRMER, M. Artigas - Amido fosfatado: obtenção, propriedades e efeito de ingredientes na sua viscosidade. Campinas, 1982. (Tese, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, xerox).
- 62) SILVA, M. Castañeda - Aproveitamento da quirera de arroz na produção de farinhas pré-gelatinizadas e seu uso na formulação de alimentos infantis. Campinas, 1984. (Tese, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, xerox).
- 63) SMITH, R.J. - Determination of Ash. In: WHISTLER, R.L. ed. - Methods in carbohydrate chemistry: starch. New York, Academic Press, 1964. v. IV. p. 41.
- 64) SMITH, R.J. & CARUSO, J. - Determination of phosphorus. In: WHISTLER, R.L. ed. - Methods in carbohydrate chemistry: starch. New York, Academic Press, 1964. v. IV. p. 42-46.
- 65) SOEST, P.J. van - Collaborative study of acid-detergent fiber and lignin. Journal of the AOAC 56(4): 781-784, 1973.

- 66) SPIES, R.D. & HOSENEY, R.C. - Effect of sugars on starch gelatinization. Cereal Chemistry 59(2): 128-131, 1982.
- 67) VILELA, E. Ribeiro - Produção, caracterização e extrusão de farinha de Guandu. Campinas, 1983. (Tese, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, xerox).