



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS E AGRÍCOLA

AMIDO FOSFATADO: OBTENÇÃO, PROPRIEDADES E EFEITO  
DE INGREDIENTES NA SUA VISCOSIDADE

TESE DE MESTRADO

*Manoel Artigas Schirmer*

Químico, UPRGS, 1977

ORIENTADOR

*Prof. Maria Cecília de Figueiredo Toledo*

TESE APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS E AGRÍCOLA DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS.

— 1982 —

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

À VIVIANE e ã TECA

## AGRADECIMENTOS

À Professora Dra. Maria Cecília de Figueiredo Toledo pela sua orientação e amizade.

Ao Professor Dr. César Ciacco pelo seu envolvimento e contribuição, que me levaram a iniciar este trabalho.

Ao Professor Dr. Ahmed El-Dash pelo apoio e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola da UNICAMP, especialmente aos Departamentos de Tecnologia e Ciências de Alimentos, pelas facilidades oferecidas.

À Fundação de Ciência e Tecnologia - CIENTEC, pela oportunidade que me concedeu de obter esta formação.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul - FAPERGS, pela bolsa de estudos concedida através do processo nº 034/78.

Aos meus colegas Renato Cruz, Celina Raquel de Oliveira Camargo, Yoon Kil Chang, Lina Yamachita Oliveras e Pascual Pinkoski, cujo apoio e amizade tornaram possível a realização deste trabalho.

A todas as pessoas que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho e em especial aos amigos dos laboratórios de Carboidratos, Tecnologia de Cereais e Tecnologia de Alimentos.

À Beth pela ajuda e incentivo e ao Wilson pela inspiração.

## SUMÁRIO

|  | Pág. |
|--|------|
| AGRADECIMENTOS.....                                | iii  |
| SUMÁRIO.....                                       | iv   |
| LISTA DE TABELAS.....                              | viii |
| LISTA DE FIGURAS.....                              | xi   |
| RESUMO.....  | xvi  |
| SUMMARY.....                                       | xvii |
| 1 - INTRODUÇÃO.....                                | 1    |
| 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                     | 2    |
| 2.1 - Aspectos gerais da reação de fosfatação..... | 2    |
| 2.2 - Obtenção, propriedades e aplicações.....     | 4    |
| 2.3 - Efeito de ingredientes.....                  | 15   |
| 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....                       | 19   |
| 3.1 - Materiais.....                               | 19   |
| 3.1.1 - Matéria prima.....                         | 19   |
| 3.1.2 - Reagentes.....                             | 19   |
| 3.1.3 - Aparelhos e equipamentos.....              | 19   |
| 3.2 - Métodos analíticos.....                      | 19   |
| 3.2.1 - Umidade.....                               | 19   |
| 3.2.2 - Gordura.....                               | 20   |
| 3.2.3 - Proteína.....                              | 20   |
| 3.2.4 - Cinzas.....                                | 20   |
| 3.2.5 - Fibras.....                                | 20   |
| 3.2.6 - Fósforo.....                               | 20   |
| 3.2.7 - Teor de amido.....                         | 21   |
| 3.2.8 - Teor de amilose.....                       | 21   |
| 3.2.9 - Índice de acidez.....                      | 21   |

|  | Pág. |
|--|------|
| 3.2.10 - Granulometria.....  | 21   |
| 3.2.11 - Índice de absorção e solubilidade em água....                                       | 21   |
| 3.2.12 - Determinação da cor.....  | 22   |
| 3.2.13 - Temperatura de gelatinização.....   | 22   |
| 3.2.14 - Distribuição das ligações fosfato sob forma<br>de mono, di e triester no amido..... | 22   |
| 3.2.15 - Determinação das características de viscosi-<br>dade.....                           | 25   |
| 3.2.15.1 - Obtenção dos amilogramas.....   | 25   |
| 3.2.15.2 - Efeito da concentração da amostra.....  | 26   |
| 3.2.15.3 - Efeito da velocidade de agitação.....   | 26   |
| 3.2.16 - Efeito de ingredientes.....   | 26   |
| 3.2.16.1 - Efeito de sacarose.....   | 26   |
| 3.2.16.2 - Efeito de cloreto de sódio.....   | 26   |
| 3.2.16.3 - Efeito do pH.....   | 26   |
| 3.2.17 - Transparência do gel.....   | 27   |
| 3.2.18 - Estabilidade do gel.....  | 27   |
| 3.3 - Métodos experimentais.....   | 27   |
| 3.3.1 - Fosfatação.....  | 27   |
| 3.3.2 - Purificação.....   | 30   |
| 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....  | 31   |
| 4.1 - Matéria-prima.....   | 31   |
| 4.1.1 - Composição química.....  | 31   |
| 4.1.2 - Características do amido de milho.....   | 31   |
| 4.2 - Ensaio A.....  | 31   |
| 4.2.1 - Graus de substituição (D.S.).....  | 34   |
| 4.2.2 - Determinação de cor.....   | 34   |

|  | Pág. |
|--|------|
| 4.2.3 - Características de Viscosidade.....  | 39   |
| 4.3 - Ensaio B.....  | 42   |
| 4.3.1 - Graus de substituição (D.S.).....  | 43   |
| 4.3.2 - Determinação de cor.....   | 46   |
| 4.3.2.1 - FMA não purificados.....   | 46   |
| 4.3.2.2 - FMA purificados.....   | 51   |
| 4.3.3 - Distribuição das ligações fosfato.....                                       | 51   |
| 4.3.4 - Temperatura de gelatinização.....  | 53   |
| 4.3.5 - Índice de absorção e solubilidade em água.....                               | 53   |
| 4.3.5.1 - Índice de desorção de água (IAA).....                                      | 56   |
| 4.3.5.2 - Índice de solubilidade em água (ISA).....                                  | 56   |
| 4.3.6 - Características de viscosidade.....  | 56   |
| 4.3.6.1 - Viscosidade inicial.....   | 56   |
| 4.3.6.2 - Viscosidade máxima.....  | 66   |
| 4.3.6.3 - Viscosidade mínima e final a 50°C.....                                     | 66   |
| 4.3.6.4 - Efeito de fosfato livre nas características<br>de viscosidade dos FMA..... | 67   |
| 4.3.6.5 - Efeito da concentração de FMA na viscosidade                               | 74   |
| 4.3.6.6 - Efeito da velocidade de agitação na viscosi-<br>dade.....                  | 74   |
| 4.4 - Efeito de ingredientes.....  | 88   |
| 4.4.1 - Efeito de sacarose.....  | 89   |
| 4.4.2 - Efeito de cloreto de sódio.....  | 97   |
| 4.4.3 - Efeito do pH.....  | 101  |
| 4.4.3.1 - pH alcalino.....   | 101  |
| 4.4.3.2 - pH ácido.....  | 110  |

|  | Pág. |
|--|------|
| 4.5 - Resistência a ciclos de congelamento e descon-<br>gelamento..... | 110  |
| 5 - CONCLUSÕES.....  | 119  |
| 6 - SUGESTÕES.....   | 121  |
| 7 - BIBLIOGRAFIA.....  | 122  |

LISTA DE TABELAS

|  | Pág. |
|--|------|
| 1. Preparação dos fosfatos monoésteres de amido (FMA), condições experimentais e siglas dos produtos obtidos. ENSAIO A .....     | 28   |
| 2. Preparação dos fosfatos monoésteres de amido (FMA), condições experimentais e siglas dos produtos obtidos. ENSAIO B.....      | 29   |
| 3. Composição do amido de milho utilizado nas experiências de fosfatação.....  | 32   |
| 4. Características do amido de milho utilizado nas experiências de fosfatação.....   | 33   |
| 5. Graus de substituição (D.S.) dos fosfato monoésteres de amido (FMA). ENSAIO A .....   | 35   |
| 6. Parâmetros de cor (Kx e Ky) do diagrama de cromaticidade e valores da diferença total em cor dos FMA. ENSAIO A.....           | 37   |
| 7. Efeito do tempo de pirólise a 155 <sup>o</sup> C nas características de viscosidade das suspensões a 3% de FMA. ENSAIO A..... | 41   |
| 8. Graus de substituição e teor de fósforo livre nos FMA. ENSAIO B .....   | 44   |
| 9. Diferença total em cor (D.E.) dos FMA sem purificar e purificados.....  | 47   |
| 10. Parâmetros de cor (Kx e Ky) dos FMA sem purificar e purificados.....   | 49   |
| 11. Titulação potenciométrica dos FMA (0,5 g) e distribuição das ligações de fosfato esterificado.....                           | 52   |



|   |    |
|---|----|
| 12. Temperatura e grau de gelatinização dos grânulos de FMA determinados pela perda de birrefringência sob luz polarizada.....          | 54 |
| 13. Índice de absorção (IAA) e solubilidade (ISA) em água dos FMA.....  | 55 |
| 14. Efeito do tempo e temperatura de pirólise nas características de viscosidade das suspensões a 3% de FMA.....                        | 63 |
| 15. Efeito da concentração de ortofosfato livre sobre as características de viscosidade das suspensões de FMA.....                      | 71 |
| 16. Efeito da concentração de ortofosfato livre sobre as características de viscosidade das suspensões a 8,0% de amido não tratado..... | 73 |
| 17. Efeito da concentração das suspensões de FMA nas suas características de viscosidade.....   | 79 |
| 18. Efeito da concentração de suspensões de amido não tratado nas suas características de viscosidade....                               | 83 |
| 19. Efeito da velocidade de agitação (RPM) sobre as características de viscosidade de suspensões a 3% de FMA 45-155.....                | 85 |
| 20. Efeito da velocidade de agitação (RPM) sobre as características de viscosidade de suspensões a 3 e a 8% de amido não tratado.....   | 87 |
| 21. D.S. dos FMA utilizados no estudo do efeito de ingredientes.....  | 88 |
| 22. Efeito da concentração de sacarose nas características de viscosidade das suspensões a 3% de FMA....                                | 94 |

|  |     |
|--|-----|
| 23. Percentagem de transmitância relativa a 660 nm, das suspensões a 3% de FMA com diferentes concentrações de sacarose..... | 96  |
| 24. Efeito da concentração de cloreto de sódio nas características de viscosidade das suspensões a 3% de FMA.....            | 100 |
| 25. Efeito do pH nas características de viscosidade das suspensões a 3% de FMA.....  | 107 |
| 26. Percentagem de transmitância relativa, a 660 nm das suspensões a 3% de FMA em diferentes pH.....                         | 109 |

LISTA DE FIGURAS

|  | Pág. |
|--|------|
| 1. Diagrama de cromaticidade da Comissão Internacional de Iluminação (CII).....                              | 23   |
| 2. Ilustração da curva obtida pela titulação potenciométrica de 0,5 g de amido fosfatado com NaOH 0,1 N..... | 24   |
| 3. Graus de substituição (D.S.) dos FMA obtidos no ENSAIO A.....   | 36   |
| 4. Valores da diferença total em cor (D.E.) dos FMA obtidos no ENSAIO A.....                                 | 38   |
| 5. Amilogramas das suspensões a 3% dos FMA 75-155. ENSAIO A.....   | 40   |
| 6. Grau de substituição (D.S.) dos FMA purificados obtidos no ENSAIO B.....                                  | 45   |
| 7. Diferença total em cor (D.E.) dos FMA sem purificar. ENSAIO B.....  | 48   |
| 8. Diferença total em cor (D.E.) dos FMA purificados. ENSAIO B.....  | 50   |
| 9. Amilogramas das suspensões a 3% dos FMA 20-155.....   | 57   |
| 10. Amilogramas das suspensões a 3% dos FMA 20-170.....  | 58   |
| 11. Amilogramas das suspensões a 3% dos FMA 20-185.....  | 59   |
| 12. Amilogramas das suspensões a 3% dos FMA 45-155.....  | 60   |
| 13. Amilogramas das suspensões a 3% dos FMA 45-170.....  | 61   |
| 14. Amilogramas das suspensões a 3% dos FMA 45-185.....  | 62   |
| 15. Efeito do D.S. sobre a viscosidade inicial dos FMA 20 e FMA 45.....                                      | 65   |
| 16. Amilogramas das suspensões a 5% dos FMA 45-185.....  | 68   |

Pág.

|  |    |
|--|----|
| 17. Efeito da concentração de ortofosfato de sódio livre sobre as características dos amilogramas das suspensões a 3% do FMA 20-185-0,5..... | 69 |
| 18. Efeito da concentração de ortofosfato de sódio livre sobre as características dos amilogramas das suspensões a 3% do FMA 45-185-2.....   | 70 |
| 19. Efeito da concentração de ortofosfato de sódio livre nas características dos amilogramas das suspensões a 8% de amido não tratado.....   | 72 |
| 20. Efeito da concentração das suspensões do FMA 20-155-0,5 nas características dos seus amilogramas.....                                    | 75 |
| 21. Efeito da concentração de FMA 45-155-0,5 nas características dos seus amilogramas.....   | 76 |
| 22. Efeito da concentração das suspensões de FMA 20-170-0,5 nas características dos seus amilogramas.....                                    | 77 |
| 23. Efeito da concentração das suspensões de FMA 45-170-0,5 nas características dos seus amilogramas.....                                    | 78 |
| 24. Efeito da concentração das suspensões de FMA sobre seus valores de viscosidade inicial.....  | 80 |
| 25. Efeito da concentração das suspensões de FMA sobre seus valores de viscosidade máxima.....   | 81 |
| 26. Efeito da concentração de amido não tratado nas características dos seus amilogramas.....  | 82 |
| 27. Efeito da velocidade de agitação, a 150 RPM, nas características dos amilogramas das suspensões a 3% dos FMA 45-155.....                 | 84 |

|   |     |
|---|-----|
| 28. Efeito da velocidade de agitação, a 75 e a 150 RPM, nas características dos amilogramas das suspensões a 3% e 8%, de amido não tratado..... | 86  |
| 29. Efeito da concentração de sacarose nas características dos amilogramas das suspensões a 8,0% de amido não tratado.....                      | 90  |
| 30. Efeito da concentração de sacarose nas características dos amilogramas das suspensões a 3% de FMA com D.S. de 0,055.....                    | 91  |
| 31. Efeito da concentração de sacarose nas características dos amilogramas das suspensões a 3% com D.S. de 0,113.....                           | 92  |
| 32. Efeito da concentração de sacarose nas características dos amilogramas das suspensões a 3% de FMA com D.S. de 0,147.....                    | 93  |
| 33. Efeito da concentração de sacarose sobre a transparência de suspensões de FMA com baixo, médio e alto D.S.....                              | 95  |
| 34. Efeito da concentração de cloreto de sódio nas características dos amilogramas das suspensões a 3% de FMA.....                              | 98  |
| 35. Efeito da concentração de cloreto de sódio nas características dos amilogramas das suspensões a 8,0% de amido não tratado.....              | 99  |
| 36. Efeito da concentração de cloreto de sódio sobre a transparência de suspensões de FMA com baixo e alto D.S.....                             | 102 |

|  |     |
|--|-----|
| 37. Efeito do pH nas características dos amilogramas das suspensões a 3% de FMA com D.S. de 0,055.....           | 103 |
| 38. Efeito do pH nas características dos amilogramas das suspensões a 3% de FMA com D.S. de 0,113.....           | 104 |
| 39. Efeito do pH nas características dos amilogramas das suspensões a 3% de FMA com D.S. de 0,147.....           | 105 |
| 40. Efeito do pH nas características dos amilogramas das suspensões a 8,0% de amido não tratado.....             | 106 |
| 41. Efeito do pH sobre a transparência de suspensões de FMA com baixo, médio e alto D.S.....                     | 108 |
| 42. Efeito do pH nas características dos amilogramas das suspensões a 3% de FMA com D.S. de 0,055.....           | 111 |
| 43. Efeito do pH nas características dos amilogramas das suspensões a 3% de FMA com D.S. de 0,113.....           | 112 |
| 44. Efeito do pH nas características dos amilogramas das suspensões a 3% de FMA com D.S. de 0,147.....           | 113 |
| 45. Efeito do pH nas características dos amilogramas das suspensões a 8,0% de amido não tratado.....             | 114 |
| 46. Efeito do pH das suspensões de FMA com baixo, médio e alto D.S. nos seus valores de viscosidade inicial..... | 115 |
| 47. Efeito do 1º ciclo de congelamento/descongelamento sobre as suspensões de FMA e amido não tratado.....       | 117 |
| 48. Efeito do 2º ciclo de congelamento/descongelamento sobre as suspensões de FMA e amido não tratado.....       | 117 |

Pág.

49. Efeito do 3º ciclo de congelamento/descongelamento sobre as suspensões de FMA e amido não tratado.... 118
50. Efeito do 20º ciclo de congelamento/descongelamento sobre as suspensões de FMA..... 118

## RESUMO

Fosfato-monoésteres de amido de milho com D.S. de 0,01 a 0,15 foram preparados variando-se as temperaturas e tempos de pirólise e as concentrações de fosfato na mistura de reação. Os produtos obtidos foram analisados quanto a viscosidade, grau de substituição (D.S.), cor, solubilidade e absorção de água. Os efeitos do cloreto de sódio, da sacarose e do pH na viscosidade dos FMA também foram investigados.

Foi observado que o incremento da concentração de tampão fosfato de 2,0 M para 4,5 M não aumentou a velocidade de reação de fosfatação. O máximo valor de D.S. foi atingido em 5, 3 ou 1 h de pirólise a 155, 170 ou 185°C, respectivamente. Tempos superiores aos de obtenção do máximo D.S. em cada temperatura favoreceram, principalmente, a dextrinização e a formação de ligações cruzadas. Não foi encontrada uma relação linear entre D.S. e viscosidade das suspensões de FMA. A viscosidade dependeu das condições de reação, as quais, observou-se, devem ser escolhidas levando-se em conta os efeitos das reações de fosfatação, dextrinização e formação de ligações cruzadas.

As características de viscosidade dos FMA foram reduzidas levemente em meio alcalino, mais acentuadamente em meio ácido e aumentadas na presença de até 55% de sacarose (P/V). Na presença de até 3% de cloreto de sódio (P/V), suspensões a 3% de FMA não apresentaram viscosidade.



## SUMMARY

Phosphate monoester of corn starch (SPM) with degrees of substitution (D.S.) from 0.01 to 0.15 were prepared using different phosphate concentrations in the reaction mixture, and different temperatures and time of heat treatment. The starch phosphates were analyzed with respect to their viscosity, color, water solubility and water absorption. The effects of sodium chloride, sucrose and pH on the viscosity of the SPM solutions were also investigated.

Increasing phosphate buffer concentration from 2.0 to 4.5 M had no effect on phosphorilation rate. Maximum D.S. value was reached in 5, 3 or 1 hour when heat treatment was at 155, 170 or 185°C, respectively. In longer heat treatments, the reactions of dextrinization and crosslink formation were increased. No linear relation was found between D.S. and viscosity of SPM solutions. The viscosity was affected by reaction conditions which should be chosen regarding the effect of phosphorilation, dextrinization and crosslink formation.

The SPM solution viscosity decreased through the addition of chloridic acid and sodium hidroxide, and was increased by the addition of sucrose up to 55% (w/v). A 3% SPM solution showed no viscosity with the increase of sodium chloride from 0.5 to 3.0% (w/v).

## 1. INTRODUÇÃO

O amido, devido à sua estrutura básica, apresenta algumas características que, de certa forma, limitam a sua utilização pela indústria de alimentos. Assim sendo, várias pesquisas têm sido conduzidas a fim de modificar as suas propriedades, permitindo-lhe ter comportamentos previsíveis em sistemas específicos de alimentos. Processos de modificação já desenvolvidos têm possibilitado a produção comercial de derivados de amido, que se tornaram imprescindíveis na composição de alimentos, onde são usados como aditivos para espessar, estabilizar ou dar texturas características a uma larga variedade de produtos alimentícios.

A introdução de grupos substituintes na molécula de amido, através de ligações éster, produz géis mais claros e suaves, com alta viscosidade, que podem ser estocados por períodos longos em condições de refrigeração ou congelamento, sem apresentarem sinerese.

A literatura existente sobre amido fosfatado cita produtos com grau de substituição (D.S.) desde 0,01 até 0,2, sem, entretanto, apresentar as características associadas a estes amidos. Ademais, não fornece dados sobre o comportamento do amido monofosfatado em diferentes sistemas de alimentos.

O objetivo deste trabalho foi estabelecer condições alternativas de reação (tempo e temperatura) para se obter amido fosfatado com diferentes D.S., e correlacionar algumas das suas propriedades com seus respectivos graus de substituição. O efeito de adição de NaCl, sacarose e da concentração hidrogeniônica nas características viscoamilográficas dos amidos obtidos foram também estudadas, numa tentativa de se prever o comportamento do amido fosfatado em diferentes sistemas alimentícios.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Aspectos gerais da reação de fosfatação

Entre os amidos modificados, os ésteres de amido ocupam um lugar importante. Os ésteres podem ser orgânicos ou inorgânicos e suas propriedades dependem não só dos grupos substituintes, mas também do grau de substituição, das condições de reação (pH, tempo, temperatura, concentração dos reativos) e do tipo de amido utilizado (20). Desta forma, é possível obter-se produtos com propriedades diversas, desde os amidos solúveis a frio até amidos com alto teor de ligações cruzadas, insolúveis mesmo a quente; desde amidos que formam soluções com viscosidade muito baixa até amidos com viscosidade elevada (22).

Os amidos fosfatados foram a princípio preparados pela reação entre amido e oxiclureto de fósforo na presença de uma base, geralmente piridina (18). Os amidos fosfatados obtidos por este método eram produtos insolúveis, altamente degradados, que apresentavam estruturas com ligações cruzadas. Estas características, juntamente com a natureza complexa e dispendiosa do procedimento, tornaram o método pouco satisfatório e inviável para fins comerciais.

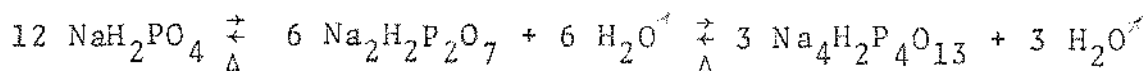
Outras tentativas para obtenção de amidos esterificados com ácidos inorgânicos, envolvendo o uso de ácido polimetafosfórico, foram contestadas por Kerr e Cleveland (21). Segundo os autores, as condições altamente ácidas existentes naqueles sistemas provocavam a hidrólise do amido e a perda de algumas das características importantes atribuídas a sua estrutura (22). Nesse mesmo trabalho, os autores verificaram que amido em estado semi-seco, aquecido na presença de um sal de fosfato inorgânico - metafosfato, polimetafosfato, pirofosfato e tripolifosfato ou suas misturas -, reagia e formava um éster parcial (monoéster). O éster de amido poderia ainda ter ligações cruzadas,

caso se continuasse o tratamento na presença de substâncias alcalinas (21).

Acredita-se que a reação entre amido e formas condensadas de fosfato aconteça porque estes reagentes, da mesma forma que o anidrido acético, atuam como anidridos ácidos, entrando em reação de troca com os grupos hidroxilas do amido (21). Entretanto, a desvantagem da utilização das formas poliméricas condensadas de fosfato é que elas são relativamente mais caras do que as formas orto, e muitas vezes não se encontram disponíveis em quantidades comerciais. A obtenção de anidridos a partir do aquecimento das formas ácidas orto, seria uma maneira de contornar o problema, mas se tornaria um passo adicional no processo de obtenção do fosfato de amido (21).

Sabe-se também que para a obtenção de orto ésteres, pode-se aquecer amido com sais polibásicos de oxiácidos inorgânicos que, sob condições específicas, formam anidridos destes ácidos *IN SITU*.

Acredita-se, entretanto, que a forma anidra do sal não seja produzida até que a umidade da mistura de sal e amido, aquecida a 160° - 200°C, esteja reduzida a 5% ou menos (22). Sob estas condições de reação, espera-se que os sais usados produzam as formas anidras polibásicas do oxiácido inorgânico, de acordo com a seguinte equação, onde usamos fosfato como exemplo:



Assim que pequenas quantidades da forma anidra forem removidas pela reação com amido, o equilíbrio da reação acima será mantido pela produção de mais formas condensadas que posteriormente irão reagir com o amido (22).

Estejam ou não corretas as considerações feitas anteriormente, sabe-se que em qualquer experimento, sob condições específicas, os sais polibásicos de orto oxiácidos inorgânicos esterificam o amido (18).

## 2.2 - Obtenção, propriedades e aplicações

Revisões sobre ésteres de amido têm sido publicadas (35,38, 43, 53,54,55), algumas delas versando, particularmente, sobre amidos fosfatados (38, 43, 54). No entanto, a literatura existente em maior abundância e que cita procedimentos para preparação de amidos fosfatados consiste, principalmente, em patentes (16 a 34).

Lohmar (45), em 1950, ativou diferentes tipos de amidos, submetendo-os a um pré-tratamento com piridina e fê-los reagir com oxiclureto de fósforo, obtendo fosfatos diésteres de amido. Os fosfatos de amido foram caracterizados por titulação eletrométrica, tendo sido demonstrada a existência de ligações simples, duplas e triplas dos grupos substituintes. O autor também observou que, entre várias espécies de amido, a reatividade dos mesmos diminuía com o aumento do tamanho do grânulo.

Yarber (10), 1952, preparou amido solúvel a frio a partir de uma mistura de amido e fosfato monossódico, pH 5,2 - 6,5, submetida à pressão em temperaturas acima do ponto de ebulição da água. A aplicação deste produto em papel diminuiu a penetração de tinta no mesmo e deu maior resistência a sua superfície, quando comparado ao amido de milho não tratado.

Evans (17), em 1957, fez reagir amidos, com menos de 20% de umidade, e sais de metais alcalinos, e.g. 0,2 - 1,0% de fosfato, 0,4 - 1,8% de citrato, 0,8 - 1,4% de tartarato, na presença de 0,2 a 1,2% de carbonato de cálcio, a temperaturas de 68° a 100°C. O autor obteve um produto com melhor sabor e utilizável como base para produtos alimentícios.

Nesse mesmo ano, a Corn Products Refining Co. (32) obteve derivados fosfatados reagindo amido a 5-20% de umidade com pirofosfato, tripolifosfato ou hexametáfosfato, pH 4,0 - 11,5, a 120-130°C. Os produtos obtidos apresentaram alta viscosidade de pasta, melhores propriedades de fluidez e uma marcante redução na retrogradação.

Em 1957, nos Estados Unidos, a Federal Food, Drug and Comestic

Act (15) estabeleceu que amido esterificado pelo tratamento com ortofosfato de sódio poderia ser usado como aditivo em alimentos, desde que os fosfato residual quantificado como fósforo não excedesse 0,4%.

Neukom (19), em 1958, patenteou a formulação de uma mistura para pudim e, mais particularmente, o processo de obtenção do amido fosfatado (20) utilizado na preparação da mistura. O objetivo deste trabalho foi preparar uma mistura que, quando adicionada a leite frio, formasse um pudim, instantaneamente, sem o uso de agentes gelificantes (setting agents), e que fosse estável por longos períodos de armazenamento. O processo desenvolvido consistiu no embebedimento de amido seco, não gelatinizado, em soluções a 2,5 - 30% (P/V) de tampão ortofosfato mono e dissódico, pH 3,0 - 10,0, com posterior remoção do excesso de solução. A mistura foi então secada e submetida a aquecimento a 120-175°C durante 1-15 h. O produto obtido, após lavagem com álcool, apresentou pelo menos 1% de fósforo ligado. A matéria-prima empregada na reação pode ser amido obtido de cereais ou tubérculos ou então amido modificado por ácido, amido oxidado ou amidos com ligações cruzadas. No processo, as propriedades do amido fosfatado foram alteradas controlando-se as condições de reação e as quantidades de fósforo introduzidas na molécula. Desta forma, o amido obtido pode ser empregado não somente em produtos alimentícios, mas também como cobertura de fios têxteis, como inibidor de lama nas operações de flotação de minérios e muitos outros usos. Por outro lado, o aumento da concentração de fosfato e/ou o emprego de temperaturas mais altas, promoveram a degradação do amido.

Neste mesmo ano, Neukom (33) obteve a concessão da produção de amido fosfatado pelo processo acima descrito (20), apenas restringindo a faixa de pH da solução tampão de fosfato para 3,0 a 7,5 e utilizando ou não 2 a 5% (P/V) de uréia.

Kerr (21), em 1959, propôs um novo método para produção de ortofosfato monoéster de amido, com ou sem ligações cruzadas. Este processo envolveu o aquecimento a 100-160°C de uma mistura semi-seca, com 5 - 20% (P/V) de umidade, de amido modificado ou não, na forma granular ou gelatinizada, e sais inorgânicos de fosfa-

to (meta, polimeta, piro e tripolifosfato), pH 4,0 - 11,5. O autor observou que a pH 4,0 - 5,0, com metafosfato, formaram-se preferencialmente monoésteres e que, em valores de pH mais altos, a proporção de ligações cruzadas foi maior. Os sais polimetafosfato, pirofosfato e tripolifosfato formaram monoésteres a pH 7,0 - 9,0 e diésteres a pH 9,0 - 11,5. Os produtos finais obtidos apresentaram D.S. de até 0,1 e foram solúveis ou não em água, dependendo do D.S. e do tipo de tratamento. A solubilidade do fosfato monoéster foi maior com os aumentos do tempo e temperatura de reação e da concentração de reagente fosfato, alcançando os maiores valores de solubilidade quando as três variáveis atingiam seus máximos. O grau de ligações cruzadas também aumentou com maiores tempos e temperaturas de reação e com o aumento da concentração de reagente fosfato, mas foi influenciado, principalmente, pelo pH utilizado para cada reagente empregado.

Kerr (22), em 1959, em continuação a seu trabalho anterior, publicou patente relacionada com a preparação de orto-ésteres de amido utilizando sais polibásicos de orto oxi-ácidos inorgânicos. O processo envolveu a utilização de 5 a 11% (P/V) de sais ortofosfato, ortoarsenato, ortosulfato ou ortoborato que, quando submetidos a temperaturas de reação entre 160 - 200°C, produziram, *IN SITU*, anidridos que reagiram com o amido, formando ortoésteres. O autor justificou a faixa de temperatura empregada pelo fato da reação ser muito lenta abaixo de 160°C e pela dificuldade de aquecer o amido acima de 200°C sem carbonizá-lo. Os amidos obtidos formaram, a quente, soluções com baixa viscosidade, que podem ser utilizadas em tecidos e papel.

Em 1960 (52), baseados nas patentes desenvolvidas por Neukom (19,20), a American Maize Products e a National Starch iniciaram a produção comercial de fosfatos ésteres de amido. O produto "standard" possuía de 8 a 10% (P/V) de fosfato (2,4 a 3% de P) e era solúvel em água fria. Outros tipos de fosfatos ésteres de amido foram produzidos, diferindo em grau de substituição e pureza, características estas que atribuíram diferentes viscosidades a suas pastas. Estes amidos fosfatados são adequados para uso em alimentos congelados ou enlatados, produtos farma-

cêuticos, cosméticos, refinação de minérios, tratamento de água e adesivos. O poder espessante do amido fosfatado foi comparado ao de algumas gomas vegetais e verificou-se que aquele produto era economicamente competitivo com outros mais caros como goma arábica, carboxi-metil-celulose e goma locusta.

Albrecht et alii (3), em 1960, examinaram a utilização de fosfato monoéster de amido em alimentos congelados, e não observaram qualquer mudança aparente nas propriedades de pasta após 20 ciclos de congelamento e descongelamento. Este composto apresentou uma estabilidade superior àquela apresentada por outros espessantes à base de amido. Os autores concluíram que havia uma relação complexa entre o espessante e os demais ingredientes em molho branco, não se podendo atribuir ao amido as características finais do produto, visto que certas técnicas de congelamento que melhoravam a estabilidade de um sistema amido-água tinham pequeno efeito sobre o molho branco.

Whistler e Spencer (66), em 1960, examinaram em microscópio eletrônico o éter de hidroxietila e os ésteres de fosfato e sulfato de amido de milho com D.S. de 0,03 - 0,09; 0,02 - 0,12 e 0,03 - 0,10, respectivamente, e constataram que as reações de substituição ocorriam principalmente nas camadas superficiais dos grânulos de amido. Os autores não observaram mudanças apreciáveis no tamanho do grânulo do amido modificado, nem perda da birrefringência dos mesmos.

Kodras (23), em 1961, desenvolveu um método para purificação de amidos modificados por fosfato, com o objetivo de separar frações de amido fosfatado com maior viscosidade e com propriedades superiores. Os produtos a serem removidos eram fosfatos inorgânicos não ligados, outros sais inorgânicos, frações de amido menos viscosas, amido não modificado, corpos coloridos e outras substâncias. A fosfatação do amido a ser purificado foi feita como descrita por Neukom (19,20), sendo em seguida preparadas dispersões aquosas a 1 - 15% (P/V) de amido fosfatado, a temperaturas de 10 - 70°C, as quais tiveram seus pH ajustados para o valor 3,0 ou abaixo. A precipitação do amido destas soluções sob a forma de ácido livre ou de seu sal alcalino foi



feita através da adição de 35 a 65% (V/V) de solvente orgânico, contendo oxigênio, miscível em água. A dispersão foi então filtrada ou centrifugada, desidratada com solvente orgânico anidro e seca. O precipitado obtido apresentou maior pureza e sua viscosidade foi pelo menos duas vezes maior que a do produto não purificado.

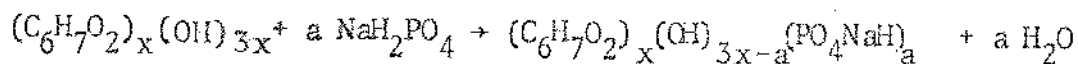
Frieders (24), em 1961, modificou frações de amilose gelatinizada de uma maneira análoga à técnica descrita por Neukom (19, 20). Este composto do amido foi impregnado com solução tampão fosfato, 1-3M, a pH 4,0 - 7,0 e em seguida a fase líquida foi removida por filtração e o excesso de água eliminado, até se obter uma umidade de 15%. A mistura seca de amilose e fosfato contendo 1 a 10% de fósforo foi então aquecida a 125°C-200°C, por 1 - 15 horas. A amilose fosfatada foi utilizada como ligante de moldes de fundição.

Neukom (25), em 1961, patenteou invento relacionado à utilização de amido fosfatado como ligante, com propriedades superiores na preparação de moldes para fundição. O autor recomendou a utilização de 0,5 a 1,5% (P/V) de amido fosfatado, preparado a partir de amido seco imerso em solução tampão de fosfato 1,0 a 3,0 M, a pH 6,0. Após incorporação de 3 a 5% (P/V) de fósforo no amido, o excesso de umidade foi removido e a mistura aquecida a 160°C por 5 horas.

Sietsema (26), em 1962, purificou amidos fosfatados através da preparação de suspensões a 15 - 35% (P/V) de amido, em solução aquosa de solvente orgânico (25 a 40% V/V), cuja molécula contém oxigênio (metanol) e de posterior passagem de cloro gasoso pela dispersão, até os sobrenadantes ficarem verdes. Os rendimentos do processo foram de 90% e as viscosidades das pastas do produto de 50.000 a 100.000 cp., valores estes superiores aos resultados obtidos nos processos anteriores (34,24). Outra vantagem deste método foi a utilização de menor volume de solvente e a não necessidade das etapas de precipitação comuns aos outros processos.

Paschall (51), em 1964, descreveu métodos para preparação de fosfato éster de amido com baixo e alto teor de fosfato, utili

zando tripolifosfato de sódio e ortofosfato de sódio, respectivamente. O autor constatou uma grande queda na eficiência da fosfatação com ortofosfato de sódio a pH acima de 6,5, e sugeriu que a esterificação do amido ocorria segundo a equação:



Ayano (4), em 1964, demonstrou que fosfatos de amido eram mais susceptíveis a diastase do que os amidos não modificados de batata e trigo. A susceptibilidade daqueles amidos não diminuiu com armazenamento a 2°C por 40 dias e não aumentou com aquecimento a 100°C por 15 min. O teste amilográfico do fosfato monoéster de amido mostrou haver um decréscimo na viscosidade durante o aquecimento.

Kerr (27), em 1964, registrou patente referente à utilização de 2% de fosfato éster de amido, obtido conforme sua patente anterior (21), no tratamento de polpa de papel. Este derivado do amido aumentou de uma forma inesperada a resistência do papel a retenção de dióxido de titânio, que normalmente era reduzida quando amido não tratado era utilizado.

Suzuki *et alii* (62), em 1966, estudaram as condições de obtenção de fosfatos monoésteres de amido, segundo patente de Neukom (10, 20). Os autores observaram que a quantidade de fosfato absorvida pelo grânulo aumentava quase que linearmente com o aumento da concentração da solução tampão, sendo inversamente proporcional ao volume da mesma e ao tamanho do grânulo. Durante o processo de purificação, observou-se que três repetições da lavagem com metanol 70% eram suficientes para remoção do fosfato residual, e que a eficiência da purificação aumentava com o abaixamento do pH de 4,0 para 1,0, embora houvesse evidências de que a pH mais baixos as ligações glicosídicas poderiam ser hidrolizadas. Foi também constatado que o grau de fosfatação era mais influenciado pela temperatura de pirólise (120 a 190°C) do que pelo tempo de pirólise (1 a 40 horas), não existindo, entretanto, uma relação linear entre grau de fosfatação e viscosidade de uma suspensão a 1% do produto final. Os mesmos autores ainda observaram que em pH entre 6,0 e 7,0 eram obtidos produtos com maior grau de fosfatação e que os produtos obtidos a pH 7,0 apresentavam viscosida-

des mais altas.

Lovacheva e Kovtunenko (46), em 1966, obtiveram fosfato monoéster de amido utilizando amido de milho e uma mistura de ortofosfato mono e dissódico, a pH 6,2, aquecidos a 125°C - 160°C por 2 - 10 h, na presença ou não de carbamida. Os produtos foram analisados de acordo com os índices organolépticos e a viscosidade das pastas a 2%. As viscosidades das pastas de amido não modificado foram levemente maiores que as dos amidos modificados. Entretanto a adição de carbamida no processo de fosfatação aumentou, significativamente, as viscosidades das pastas dos fosfatos de amido.

Os mesmos autores (47), em trabalho subsequente, relataram que os amidos fosfatados, obtidos como descrito anteriormente (46), mantinham suas viscosidades estáveis após congelamento a -30°C e estocagem a -18°C por 3 meses. Os resultados obtidos após hidrólise enzimática do produto, submetido ou não a múltiplos ciclos de congelamento e descongelamento, foram os mesmos e suas propriedades organolépticas não se alteraram quando congelado na presença de sucos de frutas.

Gramera et alii (37), em 1966, estudaram a distribuição dos grupos fosfatos monoesterificados no amido de sorgo ceroso fosfatado com tripolifosfato de sódio. Nesse estudo os autores oxidaram o amido fosfatado com periodato, reduziram-no com boroidreto de sódio e, subsequentemente, hidrolizaram-no com ácido. Após a separação dos componentes fosforilados, os autores relataram que os grupos fosfatos estavam localizados nas posições C-2, C-3 e C-6 das unidades de glicose, em proporções de 28, 9 e 63%, respectivamente. Os autores ainda mencionaram haver uma concordância nos valores percentuais de fósforo, determinados por titulação potenciométrica do segundo estado de ionização do amido fosfatado e pelo método do ácido molibdo-vanado-fosfórico. Estes resultados confirmaram a hipótese de que os grupos ésteres de fosfato quimicamente ligados ao amido estavam na sua forma estrutural dibásica.

Sarivastava e Ramalingam (60), em 1967, pesquisaram a esterificação de amido para formação de derivados hidroxietilados, e

demonstraram que 84% das substituições aconteciam na posição C-2 e as demais na posição C-6 das unidades de glicose.

Greindinger e Brilliantina (29,40), em 1967, obtiveram amidos fosfatados com 6 a 12% de fosfato ligado, a partir de uma mistura 1:1 (P/V) de amido e solução tampão de fosfato 50-65%, pH 4,0 - 6,5. O amido foi separado da suspensão, seco e aquecido a 120°C - 170°C por pelo menos 2 horas. Os produtos da reação eram solúveis a frio e formaram soluções com baixa viscosidade, podendo ser utilizados na composição de detergentes como inibidores de redeposição de sujeira.

Kihara e Hirano (42), em 1967, examinaram as propriedades do fosfato monoéster de amido quanto à higroscopicidade e transparência de soluções a 1%. O produto mostrou-se altamente higroscópico, formando pastas muito transparentes que não ficavam opacas no armazenamento. As pastas de amido de milho mostraram um decréscimo de 68% para 32% na transparência, após um ciclo de congelamento e descongelamento, enquanto que, nas mesmas condições, houve um aumento na transparência das pastas de amido fosfatado. A estabilidade do amido fosfatado foi atribuída à natureza iônica dos grupos fosfatos que provavelmente se repelem, evitando a associação das moléculas.

Afanas'eva e Luck'yanov (2), em 1968, analisaram as propriedades físico-químicas de amidos monoesterificados com pirofosfato de sódio. Os autores atribuíram à fosfatação o enfraquecimento das interações intermoleculares do grânulo de amido, tornando-os mais hidrofílicos e com poder de entumescimento maior. Como consequência, ocorria uma desagregação das moléculas de amido em temperaturas altas, causando uma diminuição na viscosidade das suas pastas.

Schierbaum (58), em 1968, preparou uma série de derivados de amido introduzindo ânions polifuncionais inorgânicos nas moléculas dos polissacarídeos do amido (obtendo, por exemplo, fosfato monoéster de amilose). De acordo com a intensidade e duração do tratamento, estes amidos fosfatados inchavam em líquidos frios ou necessitavam de um leve aquecimento para começar a entumescer, e suas soluções aquosas eram altamente viscosas e mais claras do

que as do amido sem tratamento. Entretanto, a natureza polieletrólítica dos amidos fosfatados atribuíra uma instabilidade térmica às suas pastas que, sob aquecimento, tiveram suas viscosidades diminuídas.

Hughes et alii (30), em 1968, prepararam misturas secas para bolos utilizando 0,05 a 3% (b.s.) de amido fosfatado em suas composições, e observaram que os bolos preparados com tais misturas mantinham uma unidade desejável durante 4 a 5 dias, mesmo quando armazenados sem embalagens. Os amidos fosfatados foram preparados pelo método de Neukom (20), não tendo os autores especificado o D.S. do amido a ser empregado, podendo inclusive ser utilizados amidos fosfatados comerciais.

Hay (28), produziu amidos fosfatados pelo método de Neukom (19, 20), utilizando um sistema de fluidização. Esse sistema consistia na passagem de um fluxo de ar quente a 200° - 230°C, suficiente para manter, em leito fluidizado, grânulos de amido impregnados de fosfato. As temperaturas alcançadas pelo material foram de 150 a 190°C, por 1 a 8 horas ou até a reação ser completada. As viscosidades máximas atingidas por pastas de fosfato éster de amido a 5% obtidos por métodos convencionais foram de 30.000 - 40.000 cp., enquanto que para os produtos obtidos utilizando o sistema de fluidização, as viscosidades alcançaram o valor de 100.000 cp..

O mesmo autor (31), em 1968, desenvolveu equipamento para produção contínua de amido fosfatado. O aparelho foi montado na forma de um tubo contendo no seu interior serpentinas de aquecimento paralelas ao eixo do tubo. A unidade toda era girada 360°, para uniformizar o aquecimento do amido durante a operação, e ar era passado em contra-corrente ao fluxo do amido, para remover água, pó e gases formados. As temperaturas de reação foram de 125°-170°C e o tempo de residência de aproximadamente 1 hora. Os produtos apresentaram viscosidades superiores aos obtidos por métodos convencionais.

Bykova e Luk'yanov (7), em 1969, prepararam amidos fosfatados empregando métodos conhecidos (19,20,58) e os caracterizaram atra

vês das viscosidades de suas suspensões a 2% e de suas solubili-  
dades em temperaturas entre 20° - 96°C. O pH das pastas aqueci-  
das foi sempre maior do que o pH da mistura dos sais empregados  
na fosfatação, e a temperatura de pasta dos amidos fosfatados foi  
menor do que a do amido não tratado. Na presença de um excesso  
de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , em meio ácido, houve hidrólise do amido, enquanto que  
na presença de um excesso de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , a pH mais alto, a hidrôli-  
se foi lenta, ocorrendo a formação de agregados de moléculas.  
Quando foi utilizada uma mistura de iguais quantidades de orto-  
fosfato mono e dissódico, as taxas de degradação e esterifica-  
ção das moléculas de amido foram aproximadamente iguais, obten-  
do-se um produto com mais baixa temperatura de pasta (20,2°C),  
solúvel a frio e com alta viscosidade.

Bykova et alii (8), nesse mesmo ano, constataram que, fazendo rea-  
gir amido com ortofosfato de sódio, a 155°C por 0,5 - 4,5 h, o  
conteúdo de fósforo esterificado aumentava até 3,5 h de reação,  
permanecendo então constante. Os maiores valores de viscosidade  
máxima foram atingidos entre 3,5 - 4 h de reação. Os autores tam-  
bém observaram que após 3,5 horas de aquecimento a reação que  
predominava era a de formação de ligações cruzadas.

Nierle (49), em 1969, investigou a reação de amido com tripoli-  
fosfato e examinou, em um viscoamilógrafo Brabender, os amidos  
monoesterificados insolúveis a frio. O autor observou que os  
amidos modificados com tripolifosfato de sódio eram menos in-  
fluenciados na sua viscosidade pela repetição da reação de este-  
rificação, do que pelo aumento de temperatura da mesma. A quan-  
tidade de tripolifosfato usada na reação não teve efeitos pro-  
nunciados na fosfatação, enquanto que a variação do pH da rea-  
ção causou mudanças na viscosidade. A fosfatação a pH 7,5; 8,5  
e 9,5 resultaram em níveis de fosfato ligado de 0,12; 0,18 e  
0,36%, respectivamente.

Whistler (64), em 1969, utilizou ortofenileno bisciclopropilcar-  
binil-fosforocloridrato, bismorfoleno fosforobromidato e tetra-  
polifosfato de trialquilamina na preparação de fosfatos mono-  
ésteres de amilose, amilopectina e dextrina, obtendo graus de  
substituição (D.S.) de 0,7 a 1,0. O autor observou que, embora

graus de substituição superiores a 1,0 fossem difíceis de se obter devido à repulsão de cargas, tetrapolifosfato de trialquilamina produzia rapidamente ésteres de polissacarídeos com altas viscosidades, com D.S. igual ou maior que 1,0. Os ésteres eram resistentes à saponificação, mas lentamente hidrolizados por ácido e, na presença de 0,1% (P/V) de cloreto de sódio, as suas pastas tinham as viscosidades reduzidas de 1240 para 320 cp..

Whistler e Towle (67), em 1969, prepararam fosfatos monoésteres de amilose e amilopectina, amido de milho ceroso, dextrinas e celulose, com D.S. de até 1,75, a partir da reação dos polissacarídeos e uma mistura (3:1 molar) do ácido tetrapolifosfórico e trialquilamina, a 120°C. Os autores verificaram que a viscosidade dos fosfatos de polissacarídeos aumentava com o aumento do grau de substituição dos mesmos e com o aumento de sua concentração. As viscosidades das suspensões mostraram-se dependentes da temperatura, diminuindo na presença de sais.

Kite (43), em 1970, obteve amido monofosfatado com tripolifosfato de sódio e relacionou suas propriedades com seus graus de substituição. Amidos com baixos níveis de substituição, por exemplo 0,01, formavam pastas longas e coesas<sup>1</sup>, enquanto que amidos com níveis maiores de substituição, como os produtos solúveis a frio, formavam pastas suaves e curtas<sup>1</sup>. As pastas destes amidos monofosfatados eram tixotrópicas, afinavam sob cisalhamento mecânico e eram sensíveis à presença de sal. O autor ainda mencionou que a introdução de grupos fosfatos no amido, além de aumentar o poder de inchamento do grânulo, tornavam suas pastas mais claras, mais resistentes à sinerese em armazenamento prolongado e estáveis a ciclos de congelamento e descongelamento.

Bergthaller (6), em 1971, estudou a preparação de fosfato monoéster de amido utilizando tripolifosfato, e observou que para

---

1 - os termos longos e coesos, suaves e curtos, são utilizados para traduzir os termos long and cohesive, smooth and short, utilizados na língua inglesa para se referir às propriedades das pastas de FMA.

uma dada concentração deste sal havia uma relação quase linear entre D.S. do produto final e o tempo de tratamento a 120°C. O autor ainda verificou que, na preparação da mistura de reação, o aumento de 1 para 20 g de tripolifosfato por 100 g de amido tornava a reação de esterificação 14,6 vezes mais rápida.

De Groot *et alii* (13), em 1974, submeteram ratos, por dois anos, a dietas contendo 0 a 30% de fosfato, acetato ou hidroxipropilato de amido. Os autores constataram que esta alimentação não resultava em efeito toxicológico ou carcinogênico significativo, não se observando também alterações na fertilidade ou lactação em multigerações.

Radley (54), em 1976, citou que a introdução de grupos fosfatos no amido de milho, até D.S. de 0,01, atribuía aos seus géis as características reológicas dos amidos de batata e de outros amidos cerosos não provenientes de cereais. O aumento progressivo do grau de substituição induziu a uma diminuição na temperatura de solubilização e, com D.S. de 0,07, alcançou-se a solubilidade a frio.

### 2.3 - Efeito de Ingredientes

Nutting (50), em 1952, relacionou as viscosidades de pastas de amido de batata com os teores de ácido fosfórico esterificado do mesmo. Segundo o autor, a repulsão eletrostática dos íons fosfato promoveria a hidratação dos grânulos de amido, aumentando o volume de partícula e a viscosidade da pasta. O autor relatou que os fatores que diminuem a repulsão mencionada, tais como redução da dissociação do ácido fosfórico a pH baixo ou combinação dos íons fosfato com cátions multivalentes, diminuem a hidratação e a viscosidade da pasta. Nutting, no mesmo trabalho, estudando o efeito do pH na viscosidade das suspensões de amido, observou que o tempo de fluxo da suspensão, através do capilar do viscosímetro de Ostwald, atingia seu valor máximo a pH 8,5, quando havia uma completa ionização do ácido fosfórico. Microfotografias do amido entumescido em água destilada mostraram que a adição de 0,001 M de NaCl provocava uma contração do grânulo de amido.



Hester et alii (39), em 1956, observaram que na presença de 15,9; 23,7; 31,6 e 39,5% (P/V) de sacarose, a hidratação do amido era inibida, fato evidenciado pelo aumento da temperatura de pasta, diminuição da viscosidade máxima da mesma, menor desintegração dos grânulos de amido e menor rigidez do gel final.

Campbell e Briant (9), em 1957, relataram que suspensões de amido de trigo tinham suas temperaturas de pasta aumentadas ou diminuídas na presença de 10 a 40% (P/V) de sacarose e 0,05 a 0,02N de ácido cítrico, respectivamente. A viscosidade máxima das pastas aumentou de 165 unidades amilográficas (UA) para 282 (UA), com a adição de 0,05N de ácido cítrico, e diminuiu para 228 (UA) com adições posteriores de ácido cítrico, até 0,2N, permanecendo, entretanto, superior à viscosidade do amido puro. A viscosidade máxima das pastas foi progressivamente aumentada com a adição de até 25% de sacarose, diminuindo para 229 UA na presença de 40% de sacarose. O maior valor de viscosidade máxima, 317 UA, foi observado na presença de 0,05N de ácido cítrico e 40% de sacarose, o que, segundo o autor, pode ser atribuído a um equilíbrio entre fragmentação dos grânulos, provocada pelo ácido, e não fragmentação, favorecida pela sacarose, durante a gelatinização do amido.

Sandsted et alii (57), em 1960, estudaram o efeito de sais na gelatinização de amido de trigo, utilizando o amilógrafo Brabender e medidas de transmissão da luz através das pastas de amido. Os sulfatos e fosfatos aumentaram a temperatura inicial de gelatinização, proporcionalmente ao aumento da concentração de sal, não ocorrendo gelatinização em soluções concentradas. Cianeto e iodeto de sódio diminuíram a temperatura de gelatinização, causando gelatinização a frio em concentrações relativamente baixas. Cloreto de cálcio, brometo e cloreto de sódio, em concentrações até 2,0 molar, causaram um aumento na temperatura de gelatinização de 55<sup>o</sup> para 68<sup>o</sup>C e em altas concentrações, como 5M, causaram um decréscimo de 5<sup>o</sup>C na temperatura de gelatinização. Segundo os autores, estes resultados indicavam que as mudanças provocadas na gelatinização pelas soluções de sais eram devidas não somente ao tipo de sal, mas também às diferentes propriedades das soluções em concentrações diferentes.

Winkler (69), em 1961, estudou as características de viscosidade de pastas de amido de batata, após substituição dos hidrogênios intercambiáveis dos ácidos fosfóricos esterificados do amido por cations. O autor observou que o conteúdo de ácido fosfórico era decisivo nas características de gelatinização do amido, sendo este comportamento alterado através da introdução de cations. Em outro trabalho (68), o mesmo autor mostrou que a presença de cations divalentes, como cálcio e magnésio, causava uma considerável redução na viscosidade da pasta, o que foi atribuído à formação de pontes iônicas entre os grupos fosfóricos de cadeias vizinhas, envolvendo íons divalentes.

Ganz (36), em 1965, observou que o efeito de 25% (P/V) de cloreto de sódio nas propriedades de pasta do amido de trigo, durante cozimento no viscoamilógrafo Brabender, dependia da temperatura (25°, 60° ou 70°C) na qual o sal era adicionado a pasta. O autor concluiu que o cloreto de sódio favorecia a manutenção da integridade do grânulo e que isso se devia à inibição da destruição das áreas do grânulo que possuíam forças de interação fracas, alterando o curso da fragmentação e, portanto, retardando o entumescimento.

D'Appolonia (12), em 1972, utilizou o amilógrafo Brabender para estudar o efeito de ingredientes nas características de viscosidade e gelatinização do amido de trigo. O autor observou que na presença de quantidades superiores a 16% (P/V) de sacarose a temperatura de pasta e a temperatura de gelatinização aumentavam, enquanto a viscosidade máxima da pasta aumentava entre concentrações de 2 a 30% de sacarose, a 40 e 50% de sacarose não se obtinha pico definido. Na presença de 1 a 4% (P/V) de cloreto de sódio houve um aumento na temperatura de pasta de amido e um aumento significativo no pico de viscosidade máxima das pastas, sendo que em concentrações acima de 3% de cloreto de sódio a retrogradação diminuiu consideravelmente. Com base nos resultados obtidos, o autor concluiu que o cloreto de sódio ajudava a manter intacta a estrutura do grânulo de amido por períodos mais longos durante o cozimento, e que em concentrações superiores a 16% de sacarose havia uma inibição da hidratação dos grânulos de amido.

Derby et alii (14), em 1975, observaram, microscopicamente, amido

de trigo gelatinizado em sistemas com 32 a 60% (P/P) de água e em sistemas com 1 g de amido, 16,85 g de sacarose e 7,43 a 50,5 g de água. O autor relatou que nestes sistemas a gelatinização do amido foi controlada não só pela temperatura, mas também pela umidade disponível para o grânulo, que dependia da presença de ingredientes que competem pela água com o amido.

Lii (44), em 1977, relatou que as temperaturas de gelatinização de fosfato de amido de sorgo ceroso, de amidos de milho, batata e milho ceroso aumentavam na presença de dextrinas, dextrose, glicérol e sacarose, sendo os aumentos diretamente proporcionais à concentração de polióis. O amido de batata e fosfato de amido foram os que tiveram os seus índices de absorção de água mais reduzidos pela adição de polióis.

Wootton e Baunuarachchi (70), em 1980, estudaram, por Diferencial Scanning Calorimetry (D.S.C.), o efeito de 15-45% de sacarose e 3-30% de cloreto de sódio na entalpia ( $-\Delta H_G$ ) e nas temperaturas das endotermas de gelatinização do amido de trigo. Foram estudadas as temperaturas, inicial ( $T_0$ ), de pico ( $T_p$ ) e final ( $T_C$ ) destas endotermas. O aumento da concentração de sacarose diminuiu a energia de gelatinização ( $-\Delta H_G$ ) de 4,7 para 2,3 cal/g e aumentou a temperatura de pico ( $T_p$ ) de 68° para 75°C, sem afetar a temperatura inicial ( $T_0$ ) 50° e final ( $T_C$ ) 86°C. O aumento da concentração de cloreto de sódio até 6% diminuiu a entalpia ( $-\Delta H_G$ ) de 4,7 para 2,6 cal/g, enquanto que concentrações superiores (até 30%) de sal aumentaram a entalpia ( $-\Delta H_G$ ) até 3,3 cal/g. Em níveis de sal até 9% houve aumento da temperatura inicial ( $T_0$ ), de 50° para 68°C, e de pico ( $T_p$ ), de 68° para 78°C. Concentrações acima de 9% de sal ocasionaram um decréscimo na temperatura inicial ( $T_0$ ), de 65° para 59°C, um aumento e, na temperatura final ( $T_C$ ), de 88° para 91°C, enquanto a temperatura de pico ( $T_p$ ) permaneceu relativamente constante. Esses diferentes efeitos do cloreto de sódio e da sacarose foram atribuídos à natureza iônica do sal e à sua posição na série liotrópica.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 - Materiais

##### 3.1.1 - Matéria-prima

Em todas as experiências foi empregado amido de milho comercial.

##### 3.1.2 - Reagentes

Para tratamento e análise das amostras foram utilizados reagentes com o grau de pureza exigido pelas especificações dos métodos.

##### 3.1.3 - Aparelhos e Equipamentos

Balança Mettler H-34.

Banho-maria com controle de temperatura.

Conjunto mecanizado para análise granulométrica Produtest.

Determinador de umidade semi-automático da Brabender.

Estufa com circulação de ar forçada Fanem 315/3.

Espectrofotômetro PMQ II da Zeiss.

Espectrofotômetro SP 1000 Pye Unicam.

Espectrofotômetro Filter Farbmessgerät RPC-3 da Zeiss com computer HP 2100 A Hewlet Packard.

Microscópio com luz polarizada Dialux-20 com estágio de aquecimento Tipo Kofler da Leitz.

Potenciômetro com microeletrodo combinado Metrohm E-5K.

Titulador Dosimat E 415 da Metrohm.

Dosador automático Impulsomat E 473 da Metrohm.

Viscoamilógrafo Brabender.

Vidrarias e outros equipamentos comuns de laboratório.

#### 3.2 - Métodos Analíticos

##### 3.2.1 - Umidade

Foi determinada utilizando-se o semi-automatic Moisture Tester da Brabender, segundo método 44-15 A da AACC (1).

### 3.2.2 - Gordura

Foi determinada após extração contínua com metanol em aparelho de Soxhlet, segundo Schoch (59).

### 3.2.3 - Proteína

Determinou-se o conteúdo de nitrogênio total pelo método de Kjeldhal, segundo método 46-12 da AACC (1) e o conteúdo de proteína total foi calculado usando-se o fator  $N \times 6,25$ .

### 3.2.4 - Cinzas

Foram determinadas por calcinação da amostra durante 2 horas a  $600^{\circ}\text{C}$ , segundo método 08-03 da AACC (1).

### 3.2.5 - Fibras

Foram determinadas segundo método 32-15 da AACC (1).

### 3.2.6 - Fósforo

Para determinação de fósforo total utilizou-se o procedimento espectrofotométrico de Fiske-Subbarow, segundo método 40-56 da AACC (1) sendo que as amostras foram previamente submetidas a uma digestão ácida como descrito por Clark (10).

O teor de fósforo livre foi determinado nas amostras de fosfato monoéster de amido segundo o método espectrofotométrico de Fiske-Subbarow (1) sendo que nestas amostras, os grupos fosfato não esterificados foram convertidos a ortofosfato por hidrólise em solução de ácido clorídrico 0,01N em banho-maria em ebulição, durante 12 min, como descrito por Kessel (41).

O teor de fósforo esterificado (P est) foi obtido pela diferença entre os valores das determinações de fósforo total e fósforo livre.

$$P \text{ est} = P \text{ total} - P \text{ livre}$$

Uma vez que o produto purificado, preparado pela reação com uma mistura de ortofosfato mono e dissódico, forma um sal misto, cuja razão molar do sódio para o fósforo esterificado é 1,5 (51), o grau médio de substituição pôde ser calculado através da seguinte equação:

$$D.S. = \frac{162 P}{3100 - 124 P}, \text{ onde } P = \% \text{ f\u00f3sforo (base seca)} \quad (51)$$

### 3.2.7 - Teor de Amido

Foi determinado segundo m\u00e9todo 76-20 da AACC.

### 3.2.8 - Teor de Amilose

Foi determinado segundo m\u00e9todo descrito por Mcready e Hassid (48).

### 3.2.9 - \u00cdndice de Acidez

Determinou-se o \u00cdndice de acidez pelo m\u00e9todo indicado na Resolu\u00e7\u00e3o n\u00b0 66 do CONCEX (11).

### 3.2.10 - Granulometria

A an\u00e1lise granulom\u00e9trica foi feita em peneiras "Tyler" de 100 e 140 mesh, com 50g de amostra.

### 3.2.11 - \u00cdndice de absor\u00e7\u00e3o e solubilidade em \u00e1gua

Foram determinados segundo m\u00e9todo descrito por Schoch (60). Amostras de 0,5g de FMA ou 2,5g de amido de milho foram suspensas em 30ml de \u00e1gua destilada em um tubo de centr\u00edfuga de 50ml, previamente tarado. As amostras de amido de milho comercial foram ent\u00e3o mantidas a 30\u00b0C por 0,5h, sob agita\u00e7\u00e3o, enquanto que as amostras de FMA foram mantidas a 30\u00b0C por 24h, em repouso, como sugerido por Suzuki (62). Em seguida, as suspens\u00f5es foram centrifugadas a 3000 x G por 10 minutos, os sobrenadantes cuidadosamente separados, e o peso dos res\u00edduos s\u00f3lidos determinado. Os sobrenadantes foram evaporados a 150\u00b0C at\u00e9 se obter peso constante. O \u00cdndice de solubilidade em \u00e1gua foi expresso como percentagem de s\u00f3lidos obtida da raz\u00e3o entre o peso de res\u00edduo de evapora\u00e7\u00e3o e o peso seco da amostra.

$$I.S.A (\%) = \frac{\text{peso do res\u00edduo de evapora\u00e7\u00e3o} \times 100}{\text{peso seco da amostra}}$$

O índice de absorção de água foi expresso como a razão entre o peso de resíduo e o peso seco da amostra, do qual foi subtraído o peso do resíduo de evaporação do sobrenadante.

$$\text{I.A.A.} = \frac{\text{peso do resíduo de centrifugação}}{\text{peso seco da amostra} - \text{peso do resíduo de evaporação}}$$

### 3.2.12 - Determinação da cor

A determinação foi realizada em um espectrofotômetro Filterfarbmessgrat RFC-3, calibrado para 100% de reflectância com sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ). Usou-se aproximadamente 50g de cada amostra para os testes (71), sendo a % de absorbância determinada no espectro visível (440-700 nm). A cor do amido foi localizada no diagrama de cromaticidade da Comissão Internacional de Iluminação (C.I.I. - Fig.1), usando-se os valores das coordenadas  $K_x$  e  $K_y$ . A tonalidade da cor foi determinada pela diferença total em cor (DE) e calculada de acordo com a fórmula de Adams/Nickerson/Stults, DIN 5033 (71):

$$\text{DE} = \text{DAC}^2 + \text{DAL}^2$$

onde, DAC é a diferença em cromaticidade e,  
DAL é a diferença de luminosidade.

### 3.2.13 - Temperatura de gelatinização

Foi determinada em microscópio com luz polarizada e placa de aquecimento tipo Kofler, como descrito por Watson (65).

### 3.2.14 - Distribuição das ligações de fosfato sob forma de mono, di e triéster no amido

As amostras foram preparadas segundo método de Winkler e tituladas potenciométricamente com  $\text{NaOH}$  0,1 N, como descrito por Gramera (37). Registrou-se a variação de pH para cada adição de solução titulante  $\Delta V$  e obteve-se dois pontos de inflexão na curva obtida do gráfico de  $\Delta\text{pH}/\Delta V$  versus volume total de solução alcalina utilizada. (Fig.2)

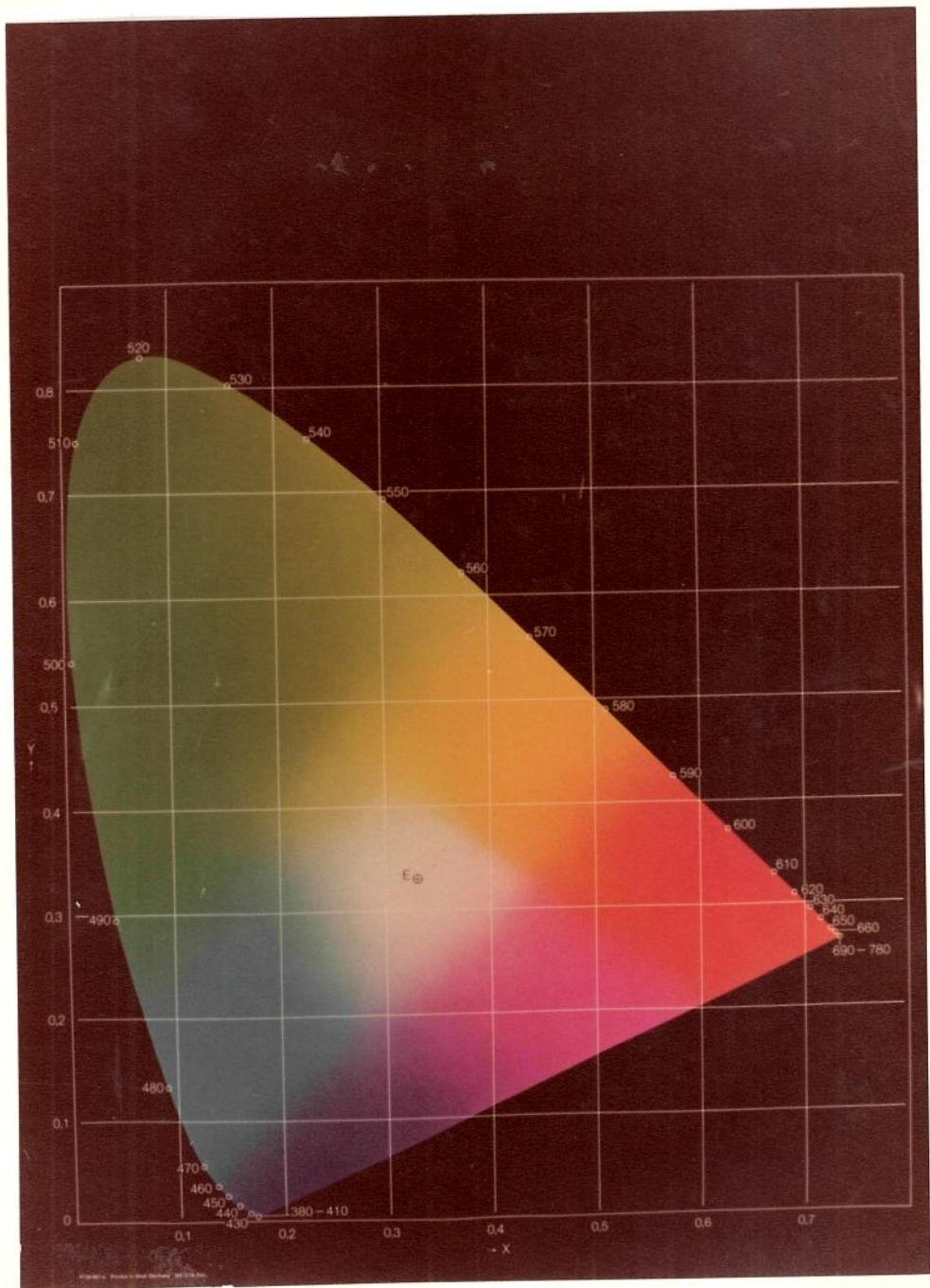


FIGURA 1 - Diagrama de cromaticidade da Comissão Internacional de Iluminação (C.I.I.).



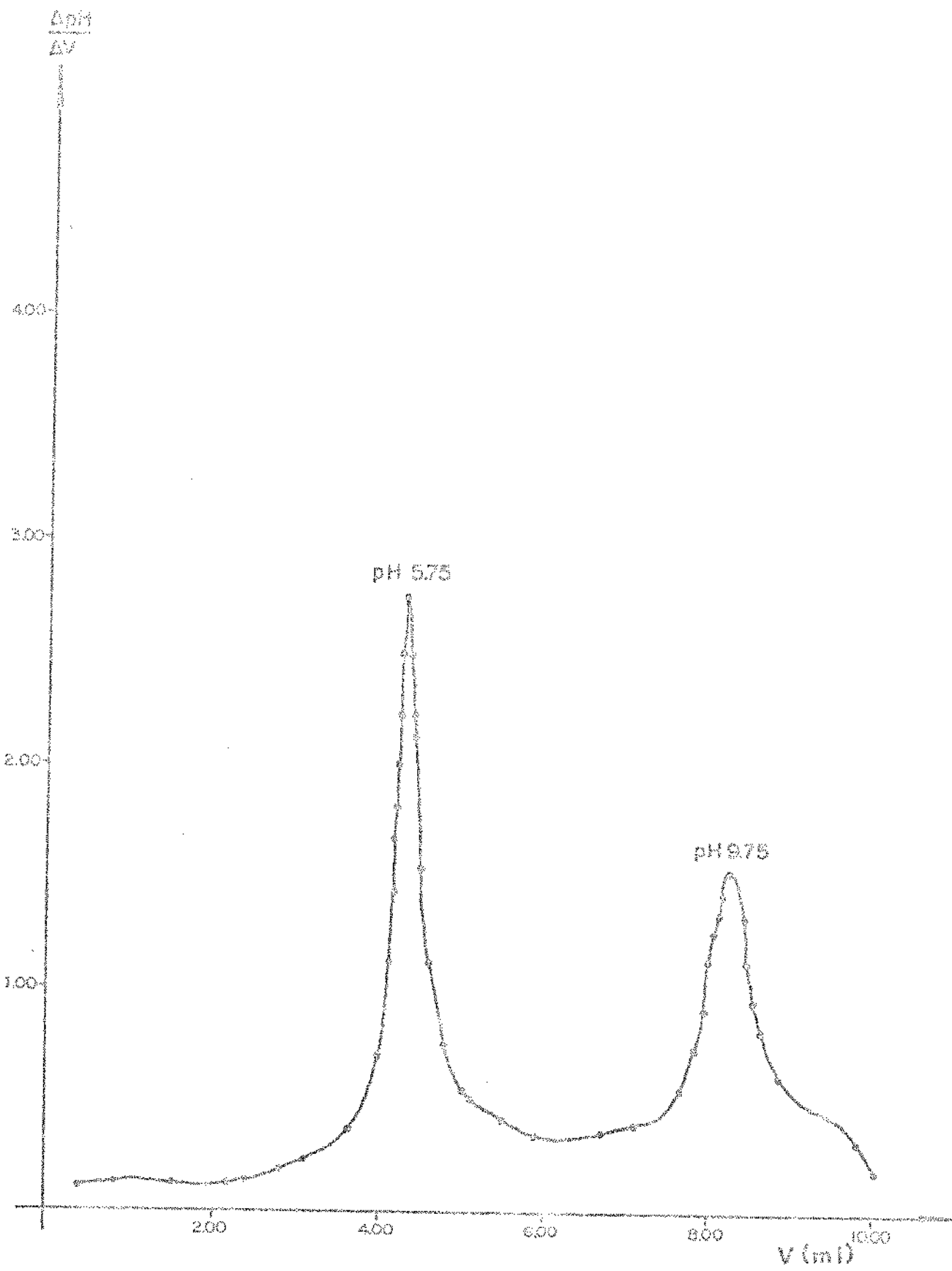


FIGURA 2 - Ilustração da curva obtida pela titulação potencio-  
métrica de 0,5g de amido fosfatado com NaOH 0,1N.

O teor de fósforo correspondente aos grupos fosfato monoesterificados foi calculado pela diferença de volume ( $V_m$ ) gasto entre o 1º ( $V_1$ ) e o 2º ( $V_2$ ) pontos de inflexão, e aquele correspondente aos grupos diesterificados foi obtido subtraindo-se  $V_m$  do volume gasto até a primeira inflexão ( $V_1$ ). O teor de fósforo triesterificado, por sua vez, foi obtido pela diferença entre os teores de fósforo total correspondente aos grupos fosfato esterificados (3.2.6) e os teores de fósforo dos grupos fosfato mono e di esterificados.

### 3.2.15 - Determinação das características de viscosidade

#### 3.2.15.1 - Obtenção dos amilogramas

Pesou-se 38,25g de amido de milho ou 13,5g de fosfato monoester de amido (FMA), os quais foram adicionados a 450ml de água destilada, obtendo-se uma concentração final de 8 e 3% (peso de amido b.s./ml de água) de amido de milho e FMA, respectivamente. As suspensões foram transferidas para o viscoamilógrafo Brabender e mantidas sob agitação a 75 rpm. Partindo-se de uma temperatura de 25°C, as suspensões foram submetidas a aquecimento até 95°C, sendo esta temperatura mantida por 20 min, e em seguida foi feito o ciclo de resfriamento de 95°C a 50°C. As taxas de aquecimento e resfriamento foram constantes de 1,5°C por minuto e o cabeçote utilizado foi de sensibilidade de 700cmg. As características usadas para interpretar o amilograma foram:

- a. Viscosidade a 25°C - é o valor da viscosidade no início do ciclo de aquecimento a 25°C, expressa em unidades amilográficas (U.A.)
- b. Temperatura inicial da pasta - é a temperatura da suspensão, correspondente ao ponto onde se inicia o aumento de viscosidade durante o ciclo de aquecimento, expressa em °C.
- c. Viscosidade máxima - é o valor máximo de viscosidade alcançada durante o ciclo de aquecimento, expresso em unidades amilográficas (U.A.)
- d. Temperatura de viscosidade máxima - corresponde à temperatura na qual a suspensão atinge valor máximo de viscosidade durante o ciclo de aquecimento, expresso em °C.

- e. Viscosidade mínima - é o valor mínimo que alcança a viscosidade da pasta durante o ciclo de temperatura constante, expresso em unidades amilográficas (U.A.).
- f. Viscosidade final a 50°C - é o valor da viscosidade ao final do ciclo de resfriamento, correspondente a temperatura de 50°C.

### 3.2.15.2 - Efeito da concentração da amostra

Foi estudado em suspensões a 3, 5 e 7% de fosfato monoéster de amido (g de amido b.s./ml de água) e em suspensões a 3, 5, 6, 7 e 8% de amido de milho (g de amido b.s./ml de água), sendo os amilogramas obtidos de acordo com 3.2.15.1.

### 3.2.15.3 - Efeito da velocidade de agitação

Foi estudado em suspensões a 3,0% de fosfato monoéster de amido (FMA 45-155 - Tabela 2) e em suspensões a 3 e 8% de amido de milho, utilizando-se as velocidades de 75 a 150 rpm, sendo os amilogramas obtidos de acordo com 3.2.15.1.

### 3.2.16 - Efeito de ingredientes

#### 3.2.16.1 - Efeito de sacarose

Foi estudado em suspensões a 3% de fosfato monoéster de amido com D.S. de 0,055; 0,113 e 0,147 e em suspensões a 8% de amido de milho preparados em 450ml de soluções de sacarose a 10, 25, 40 e 55%, (P/V) sendo os amilogramas obtidos de acordo com 3.2.15.1.

#### 3.2.16.2 - Efeito de cloreto de sódio

Foi estudado em suspensões a 3% de FMA com D.S. de 0,055, 0,113 e 0,147 e em suspensões a 8% de amido de milho preparadas em 450ml de soluções de cloreto de sódio a 0,5; 1,0 e 3% (P/V), sendo os amilogramas obtidos de acordo com 3.2.15.1.

#### 3.2.16.3 - Efeito do pH

Foi estudado em suspensões a 3% de FMA com D.S. de 0,055; 0,113 e 0,147 e em suspensões a 8% de amido de milho. O pH das suspen-

sões foi ajustado a 3,5; 4,5 e 5,5 com ácido clorídrico 3,0 N e a 7,5; 8,5 e 9,5 com hidróxido de sódio 3,0 N, sendo os amilogramas obtidos de acordo com 3.2.15.1.

### 3.2.17 - Transparência do gel

Foi determinada nas pastas resultantes dos amilogramas dos testes 3.2.16 através da percentagem de transmitância relativa a 600 nm, como descrito por Kihara (42).

### 3.2.18 - Estabilidade do gel

Foi estudada em pastas a 3% de fosfato monoéster de amido com D.S. 0,055, 0,113 e 0,147 e a 8,0% de amido de milho, através da determinação da resistência a ciclos de congelamento a  $-20^{\circ}\text{C}$  e descongelamento a  $30^{\circ}\text{C}$ , como descrito por Albrecht (3).

## 3.3 - Métodos Experimentais

### 3.3.1 - Fosfatação

Foi feita segundo o método de Paschall (51) variando-se a concentração de solução tampão de fosfato, o tempo e a temperatura de pirólise, como descrito a seguir:

Ensaio A: As amostras foram preparadas com solução tampão de fosfato 4,5 M, pH 6,1, e os tempos de pirólise foram de 1, 2, 5, 5, 7 e 16 horas a  $115^{\circ}$ ,  $135^{\circ}$ ,  $155^{\circ}$  e  $170^{\circ}\text{C}$  (Tab. 1). Os produtos obtidos foram analisados, após a purificação, quanto ao teor de fósforo esterificado e quanto à cor. Foram também obtidos os amilogramas dos FMA preparados na temperatura de  $155^{\circ}\text{C}$ .

Ensaio B: As amostras foram preparadas com solução tampão 1 e 2 Molar, pH 6,1, e os tempos de pirólise foram de 0,5; 1; 2 e 3 horas a  $155^{\circ}$ ,  $170^{\circ}$  e  $185^{\circ}\text{C}$  (Tab. 2). Os produtos obtidos foram analisados quanto à cor e ao teor de fósforo antes e após a purificação. Foram também determinados os índices de absorção e solubilidade em  $\text{H}_2\text{O}$ , a temperatura de gelatinização, a distribuição das ligações fosfato e as características dos amilogramas.

TABELA 1

Preparação dos fosfatos monoésteres de amido (FMA).  
Condições experimentais e siglas dos produtos obtidos.

## ENSAIO A

| FOSFATO MONOÉSTER<br>DE AMIDO<br>(SIGLA) | CONC. TOTAL DE FÓSFORO<br>NA MISTURA<br>mg P/g amido | TEMPERATURA<br>(°C) | TEMPO<br>(h) |
|--|--|---------------------|--------------|
| FMA 75-115-1                             | 75   | 115                 | 1            |
| 2  |  |                     | 2            |
| 3  |  |                     | 3            |
| 5  |  |                     | 5            |
| 7  |  |                     | 7            |
| 16                                       |  |                     | 16           |
| FMA 75-135-1                             | 75   | 135                 | 1            |
| 2  |  |                     | 2            |
| 3  |  |                     | 3            |
| 5  |  |                     | 5            |
| 7  |  |                     | 7            |
| 16                                       |  |                     | 16           |
| FMA 75-155-1                             | 75   | 155                 | 1            |
| 2  |  |                     | 2            |
| 3  |  |                     | 3            |
| 5  |  |                     | 5            |
| 7  |  |                     | 7            |
| FMA 75-170-1                             | 75   | 170                 | 1            |
| 2  |  |                     | 2            |
| 3  |  |                     | 3            |
| 5  |  |                     | 5            |
| 7  |  |                     | 7            |

TABELA 2

Preparação dos fosfatos monoésteres de amido (FMA).  
Condições experimentais e siglas dos produtos obtidos.

## ENSATO B

| FOSFATO MONOËSTER<br>DE AMIDO<br>(SIGLA) | CONC. TOTAL DE FÓSFORO<br>NA MISTURA<br>mg P/g amido | TEMPERATURA<br>(°C) | TEMPO<br>(h) |
|--|--|---------------------|--------------|
| FMA 20-155-0,5                           | 20   | 155                 | 0,5          |
| 1  |  |                     | 1            |
| 2  |  |                     | 2            |
| 3  |  |                     | 3            |
| FMA 20-170-0,5                           | 20   | 170                 | 0,5          |
| 1  |  |                     | 1            |
| 2  |  |                     | 2            |
| 3  |  |                     | 3            |
| FMA 20-185-0,5                           | 20   | 185                 | 0,5          |
| 1  |  |                     | 1            |
| 2  |  |                     | 2            |
| 3  |  |                     | 3            |
| FMA 45-155-0,5                           | 45   | 155                 | 0,5          |
| 1  |  |                     | 1            |
| 2  |  |                     | 2            |
| 3  |  |                     | 3            |
| FMA 45-170-0,5                           | 45   | 170                 | 0,5          |
| 1  |  |                     | 1            |
| 2  |  |                     | 2            |
| 3  |  |                     | 3            |
| FMA 45-185-0,5                           | 45   | 185                 | 0,5          |
| 1  |  |                     | 1            |
| 2  |  |                     | 2            |
| 3  |  |                     | 3            |

### 3.3.2 - Purificação

Foi utilizado o método descrito por Suzuki (62), que consistiu em 3 lavagens dos produtos de fosfatação com solução aquosa de metanol 70%, e ajuste do pH da suspensão até o valor 3,0 com solução de ácido clorídrico 3,0 N em metanol 70%. O amido foi então neutralizado com solução de NaOH 6,0 N em metanol 70%, filtrado, desidratado com metanol puro e secado.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados a seguir representam a média de duas ou mais determinações.

### 4.1 - Matéria-prima

#### 4.1.1 - Composição química

A composição química do amido de milho encontra-se na tabela 3. Os resultados estão de acordo com as normas estabelecidas para comercialização do produto (56).

#### 4.1.2 - Características do amido de milho

Os resultados dos ensaios para a caracterização da matéria-prima estão na tabela 4.

Observa-se que o teor de amilose, os índices de solubilidade e absorção de água e a temperatura de gelatinização são características de amido de milho comercial (65). O índice de acidez e a granulometria estão de acordo com as normas estabelecidas para comercialização (56).

### 4.2 - Ensaio A

Os experimentos designados como ensaio A foram conduzidos, inicialmente, com o objetivo de se estudar a influência da temperatura e tempo de pirólise na reação de fosfatação do amido. Assim sendo, os fosfato monoésteres de amido (FMA) foram preparados em condições semelhantes às aquelas descritas por Paschall (51), variando-se as temperaturas e tempos de pirólise.

As temperaturas escolhidas para a reação foram as normalmente citadas na literatura e os tempos foram escolhidos de tal forma



TABELA 3

Composição do amido de milho utilizado nas experiências  
de fosfatação.

| Determinações           | g     |
|-------------------------|-------|
| Umidade .....           | 15,10 |
| Gordura .....           | 0,40  |
| Proteína (Nx6,25) ..... | 1,00  |
| Cinzas .....            | 0,10  |
| Fibras .....            | 0,01  |
| Fósforo (P) .....       | 0,003 |
| Teor de Amido .....     | 85,20 |

TABELA 4

Características do amido de milho utilizado nas experiências de fosfatação.

| Determinações  | Unidade | Características do amido de milho |
|--|---------|-----------------------------------|
| Teor de amilose .....  | %       | 29,30                             |
| Granulometria (rendimento do passado em peneira nº 140-0,105 mm) ..... | %       | 100,00                            |
| Índice de Solubilidade em Água a 30°C .....                            | %       | 0,50                              |
| Índice Absorção de Água a 30°C .....                                   |         | 1,30                              |
| Índice de Acidez (NaOH N/100 g) .....                                  | ml      | 2,40                              |
| Faixa de temperatura de gelatinização .....                            | °C      | 56-67°                            |

que permitissem a obtenção de um máximo grau de substituição (D.S.) para uma dada temperatura.

#### 4.2.1 - Graus de substituição (D.S.)

Os resultados das determinações de fósforo total esterificado, expressos em D.S., encontram-se na tabela 5 e na figura 3.

Analisando-se a tabela 5 pode-se observar que os D.S. dos FMA 75, obtidos nas temperaturas de 115 e 135°C, foram próximos e bastante inferiores aos D.S. dos FMA obtidos a 155° e 170°C, o que indica que as reações de esterificação foram favorecidas nas temperaturas mais altas. A 155°C, por exemplo, com apenas 1 h de reação, FMA 75-155-1, obteve-se um produto com D.S. igual ao do produto obtido após 16 h de reação a 115°C, FMA 75-115-16. A figura 3 evidencia essas observações.

Pode-se ainda observar que, nas temperaturas de 155°C e 170°C, tempos de pirólise superiores a 5 h e 3 h, respectivamente, não favoreceram a obtenção de produtos com D.S. superiores a 0,158 (fig. 3). Este valor de D.S. representa apenas 36% do fósforo total presente na reação, o que mostra que a concentração de fósforo empregada foi excessiva para o D.S. obtido nessas condições.

#### 4.2.2 - Determinação de cor

Os resultados das determinações de cor dos FMA obtidos encontram-se na tabela 6.

Os parâmetros Kx e Ky (tab. 6) do diagrama de cromaticidade da C.I.I. (fig. 1) permitiram a localização da cor dos FMA na região do branco, enquanto que os valores de D.E. (diferença total em cor, fig. 4) mostraram existir diferenças em tonalidade de cor entre as amostras preparadas em diferentes condições de reação.

Considerando-se que o amido de milho comercial apresenta um D.E. de 7,5, pode-se observar, pelos resultados da tabela 6, que nas temperaturas de 115 e 135°C, com exceção do FMA 75-135-

TABELA 5

Graus de substituição (D.S.) dos fosfato monoésteres de amido (FMA).

## ENSAIO A

| FOSEATO MONOÉSTER<br>DE AMIDO (SIGLA) | D.S.<br>MP/MG.A. |
|---------------------------------------|------------------|
| FMA 75-115-1                          | 0,012            |
| 2                                     | 0,027            |
| 3                                     | 0,048            |
| 5                                     | 0,066            |
| 7                                     | 0,075            |
| 16                                    | 0,086            |
| FMA 75-135-1                          | 0,015            |
| 2                                     | 0,029            |
| 3                                     | 0,050            |
| 5                                     | 0,068            |
| 7                                     | 0,080            |
| 16                                    | 0,095            |
| FMA 75-155-1                          | 0,086            |
| 2                                     | 0,103            |
| 3                                     | 0,120            |
| 5                                     | 0,158            |
| 7                                     | 0,158            |
| FMA 75-170-1                          | 0,122            |
| 2                                     | 0,141            |
| 3                                     | 0,158            |
| 5                                     | 0,158            |
| 7                                     | 0,158            |

FMA 75 T (°C)

- 115
- 135
- 155
- ☆ 170

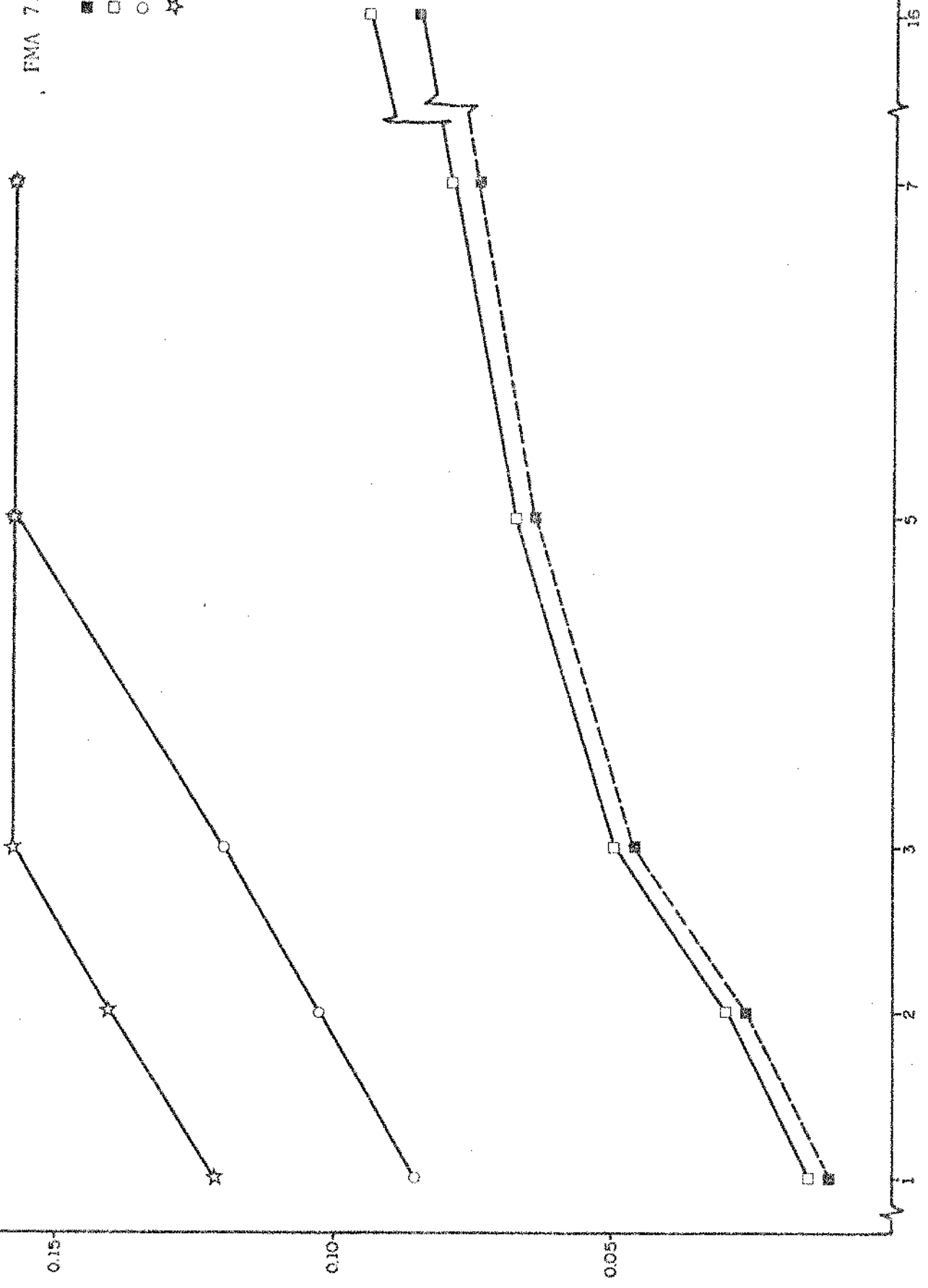


FIGURA 3 - Graus de substituição (D.S.) dos FMA obtidos no ENSAIO A.

TABELA 6

Parâmetros de cor (Kx e Ky) do diagrama de cromaticidade e valores da diferença total em cor dos FMA.

## ENSAIO A

| POSFATO MONOÉSTER<br>DE AMIDO (SIGLA) | Kx     | Ky     | D.E. |
|---------------------------------------|--------|--------|------|
| FMA 75-115-1                          | 0,3179 | 0,3365 | 6,0  |
| 2                                     | 0,3181 | 0,3368 | 6,1  |
| 3                                     | 0,3184 | 0,3369 | 6,1  |
| 5                                     | 0,3189 | 0,3174 | 6,2  |
| 7                                     | 0,3190 | 0,3375 | 6,3  |
| 16                                    | 0,3210 | 0,3394 | 7,1  |
| FMA 75-135-1                          | 0,3183 | 0,3370 | 6,1  |
| 2                                     | 0,3184 | 0,3370 | 6,2  |
| 3                                     | 0,3186 | 0,3372 | 6,3  |
| 5                                     | 0,3191 | 0,3375 | 6,4  |
| 7                                     | 0,3195 | 0,3378 | 6,5  |
| 16                                    | 0,3226 | 0,3407 | 8,2  |
| FMA 75-155-1                          | 0,3236 | 0,3413 | 8,7  |
| 2                                     | 0,3268 | 0,3442 | 10,0 |
| 3                                     | 0,3280 | 0,3454 | 10,9 |
| 5                                     | 0,3301 | 0,3470 | 11,7 |
| 7                                     | 0,3331 | 0,3495 | 13,6 |
| FMA 75-170-1                          | 0,3304 | 0,3492 | 12,1 |
| 2                                     | 0,3342 | 0,3507 | 14,7 |
| 3                                     | 0,3387 | 0,3556 | 16,4 |
| 5                                     | 0,3470 | 0,3608 | 21,5 |
| 7                                     | 0,3355 | 0,3677 | 24,5 |
| AMIDO SEM TRATAMENTO                  | 0,3232 | 0,3416 | 7,5  |

FMA 7501 (C)

- 115
- 135
- 155
- ☆ 170

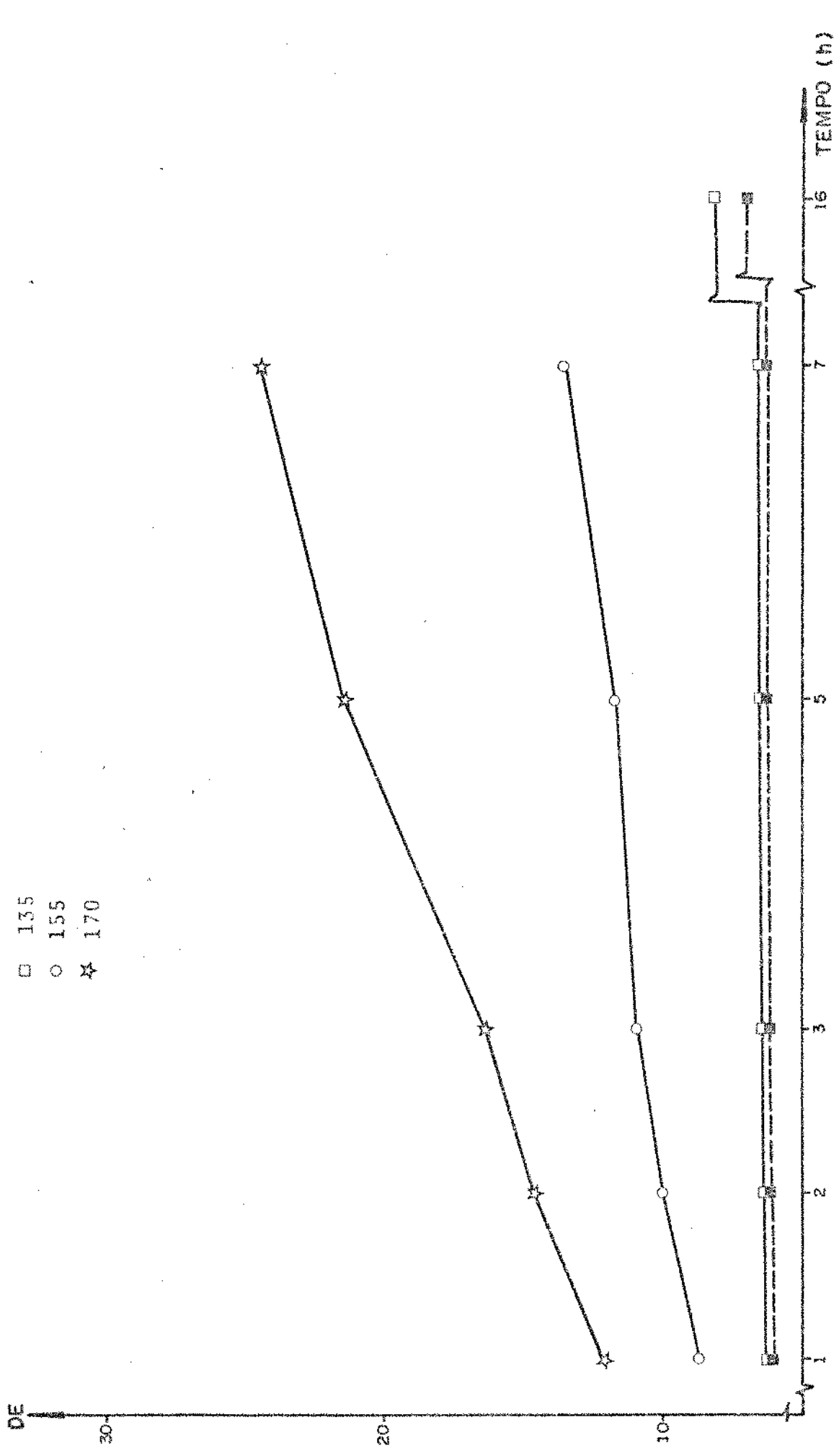


FIGURA 4 - Valores de diferença total em cor (D.E.) dos FMA obtidos no ENSAIO A.

16, não houve escurecimento dos FMA, pelo contrário, ocorreu um branqueamento, o que pode ser atribuído à etapa de purificação a que foram submetidos os produtos.

Quando se utilizou as temperaturas de 155°C e 170°C, os FMA obtidos, apesar da purificação, apresentaram valores de D.E. superiores ao do amido de milho não tratado, sendo o escurecimento perceptível visualmente. Tal resultado sugere a ocorrência de alguma degradação do amido.

#### 4.2.3 - Características de viscosidade

Através das características de viscosidade dos FMA pretendeu-se estudar a extensão da degradação ocorrida durante a pirólise. Os amidos escolhidos para o estudo da viscosidade foram aqueles obtidos a 155°C, ou seja, na temperatura em que os FMA passaram a apresentar valores de D.E. superiores ao do amido não tratado.

Por outro lado, os FMA obtidos nesta temperatura possuíam valores intermediários e valor máximo de D.S., o que possibilitou relacionar de modo representativo os efeitos do D.S. com os da degradação sobre as características de viscosidade do produto final. Dessa forma foram obtidos os amilogramas dos FMA 75-155-1 a 7, que são apresentados na figura 5, e os seus parâmetros de viscosidade na tabela 7.

Constatou-se uma drástica redução nas características amilográficas das suspensões de FMA (fig. 5) no ciclo de aquecimento.

A viscosidade inicial a 25°C, aqui também denominada viscosidade a frio, foi, portanto, considerada o mais importante parâmetro dos amilogramas.

Comparando-se os amilogramas (fig. 5), observa-se que as viscosidades iniciais dos FMA 75-155 obtidos em 1, 2 e 3 horas de pirólise foram crescentes de 690 a 1100 unidades amilográficas (U.A.), com o aumento do D.S. de 0,036 a 0,120. O FMA 75-155 obtido após 5 h de pirólise, embora apresentasse



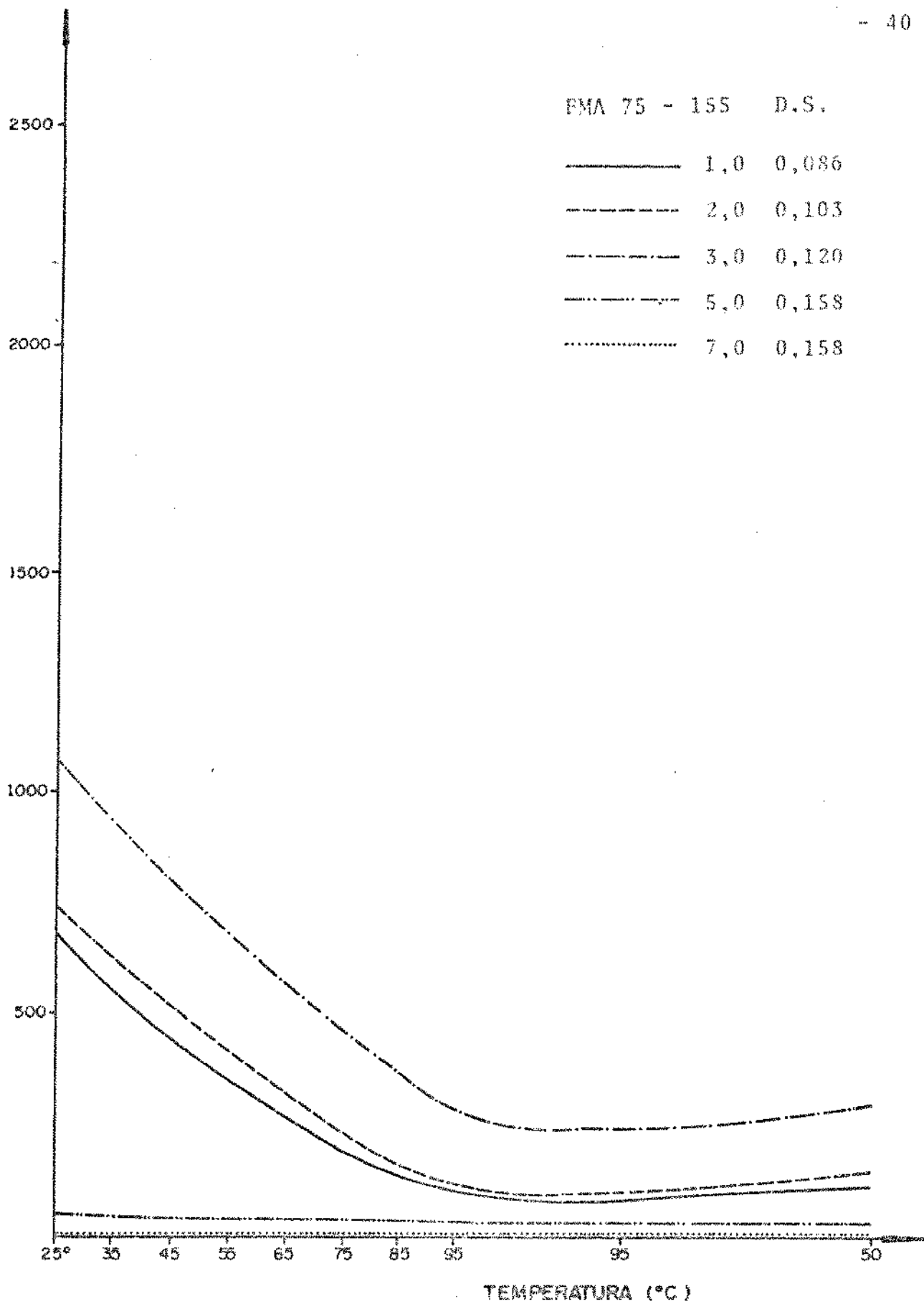


FIGURA 5 - Amilogramas das suspensões a 3% de FMA 75-155.  
ENSAIO A

TABELA 7

Efeito do tempo de pirólise a 155°C nas características de viscosidade das suspensões a 3% de FMA.

ENSAIO A

| AMOSTRA      | D.S.  | VISCOS.<br>a 25°C<br>(U.A.) | TEMP.<br>visc.máx.<br>(°C) | VISCOS.<br>máxima<br>(U.A.) | VISCOS.<br>mínima<br>(U.A.) | VISCOS.<br>final a 50°C<br>(U.A.) |
|--------------|-------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| FMA 75-155-1 | 0,086 | 690                         | 25                         |                             | 80                          | 120                               |
| 2            | 0,109 | 800                         | 25                         |                             | 100                         | 140                               |
| 3            | 0,120 | 1100                        | 25                         |                             | 260                         | 300                               |
| 5            | 0,158 | 50                          | 25                         |                             | 30                          | 40                                |
| 7            | 0,158 | 10                          | 25                         |                             | 10                          | 10                                |

o máximo D.S. (0,158), mostrou uma viscosidade inicial de apenas 50 U.A., enquanto que para o FMA 75-155-7 esta viscosidade foi nula. Esses dados confirmam que nestes condições, simultaneamente com a fosfatação, houve uma degradação do amido suficiente para reduzir drasticamente sua viscosidade.

Considerando que o FMA 75-170-3, com o mesmo D.S. do FMA 75-155-5, apresentou um D.E. 40% maior, pode-se supor, embora não tenham sido obtidos os amilogramas dos FMA 75-170, que, utilizando-se tempos de pirólise superiores a 3 h, a reação de degradação também diminua a viscosidade destes FMA.

A contribuição das ligações cruzadas para justificar a diminuição de viscosidade nos FMA 75-155 não foi avaliada neste experimento, embora não se possa descartar a possibilidade da sua formação em tempos superiores a 3,5 horas de pirólise a 155°C (8).

Dessa forma pode-se admitir que para se obter FMA com características de alta viscosidade, as condições de tratamento devem ser escolhidas levando-se em conta os efeitos contrários das reações de fosfatação, de dextrinização e/ou de formação de ligações cruzadas sobre a viscosidade do produto. Assim, deve haver um tempo ótimo para cada temperatura de pirólise a fim de se obter produtos com alta viscosidade, como observado por Suzuki (62).

#### 4.3 - Ensaio B

Os resultados obtidos no ensaio A mostram que a reação de fosfatação é muito lenta nas temperaturas de 115°C e 135°C e que após 3 horas de reação a 155°C e 170°C a dextrinização do amido se torna muito intensa, o que provoca uma redução da viscosidade do produto final. Com base nesses dados, procurou-se utilizar, no ensaio B, temperaturas iguais ou superiores a 155°C e tempos não superiores a 3 horas. A molaridade da solução tampão foi alterada a 4,5 para 1,0 e 2,0 M a fim de se ter um melhor aproveitamento do fósforo, uma vez que no ensaio A já havia sido demonstrado que a quantidade total de fósforo adicionado à mistura de reação era muito superior à obtida sob a

forma de fosfato éster de amido. Essas condições possibilitaram a obtenção de FMA com D.S. dentro de uma faixa de 0,01 a 0,15.

Estabelecidas as condições de reação (tab. 2), produziu-se quantidades suficientes de FMA para que se pudesse conduzir um estudo mais detalhado sobre o efeito do tratamento e do D.S. sobre as propriedades dos produtos.

#### 4.3.1 - Graus de substituição (D.S.)

Os resultados das determinações de fósforo livre e de fósforo esterificado, expresso em D.S., encontram-se na tabela 8 e figura 6.

A tabela 8 mostra a variação dos D.S. dos produtos em relação aos tempos de pirólise. Com exceção dos FMA 45-185-1a3, os demais FMA apresentaram D.S. crescentes com o aumento do tempo e da temperatura de pirólise. A figura 6 evidencia essas observações.

Os FMA 45-185 obtidos em tempos superiores a 0,5 h de reação tiveram valores de D.S. praticamente iguais, o que está de acordo com os resultados do ensaio A, já que esses mostraram haver um determinado tempo de reação a partir do qual o D.S. permanecia constante.

Os valores de D.S. dos FMA preparados com solução tampão 1,0 M (FMA 20) foram inferiores aos encontrados nos produtos preparados com solução tampão 2,0 M (FMA 45), mantidas as mesmas condições de reação (tempo e temperatura). Entretanto, os produtos preparados com solução tampão 4,5 M (FMA 75) obtidos no ensaio A, quando comparados aos FMA 45, submetidos às mesmas condições de reação (155 e 170°C, 1 a 3 h), apresentaram D.S. muito próximos.

Com base nestes dados pode-se afirmar que não se faz necessária a utilização, na mistura de reação, de concentrações de fósforo muito superiores ao teor de fósforo esterificado desejado no produto final. Tal procedimento possibilita uma economia de fósforo, além de facilitar a purificação, visto que a quantidade

TABELA 8

Graus de Substituição (D.S.) e teor de fósforo livre dos FMA.

## ENSAIO B

| POSFATO MONOÉSTER<br>DE AMIDO (SIGLA) | D.S.  | FÓSFORO LIVRE <sup>a</sup><br>(mg P/g Amido) |
|---------------------------------------|-------|--|
| FMA 20-155-0,5                        | 0,016 | 2,66   |
| 1                                     | 0,034 | 2,89   |
| 2                                     | 0,035 | 1,31   |
| 3                                     | 0,065 | 1,94   |
| FMA 20-170-0,5                        | 0,032 | 2,32   |
| 1                                     | 0,053 | 2,63   |
| 2                                     | 0,065 | 1,42   |
| 3                                     | 0,080 | 0,90   |
| FMA 20-185-0,5                        | 0,066 | 1,84   |
| 1                                     | 0,082 | 1,75   |
| 2                                     | 0,088 | 1,09   |
| 3                                     | 0,092 | 1,37   |
| FMA 45-155-0,5                        | 0,029 | 3,42   |
| 1                                     | 0,086 | 2,60   |
| 2                                     | 0,101 | 3,25   |
| 3                                     | 0,113 | 3,90   |
| FMA 45-170-0,5                        | 0,092 | 2,67   |
| 1                                     | 0,126 | 3,75   |
| 2                                     | 0,141 | 3,95   |
| 3                                     | 0,149 | 4,62   |
| FMA 45-185-0,5                        | 0,099 | 4,22   |
| 1                                     | 0,148 | 4,85   |
| 2                                     | 0,149 | 5,42   |
| 3                                     | 0,151 | 4,84   |

a - P livre no produto purificado.

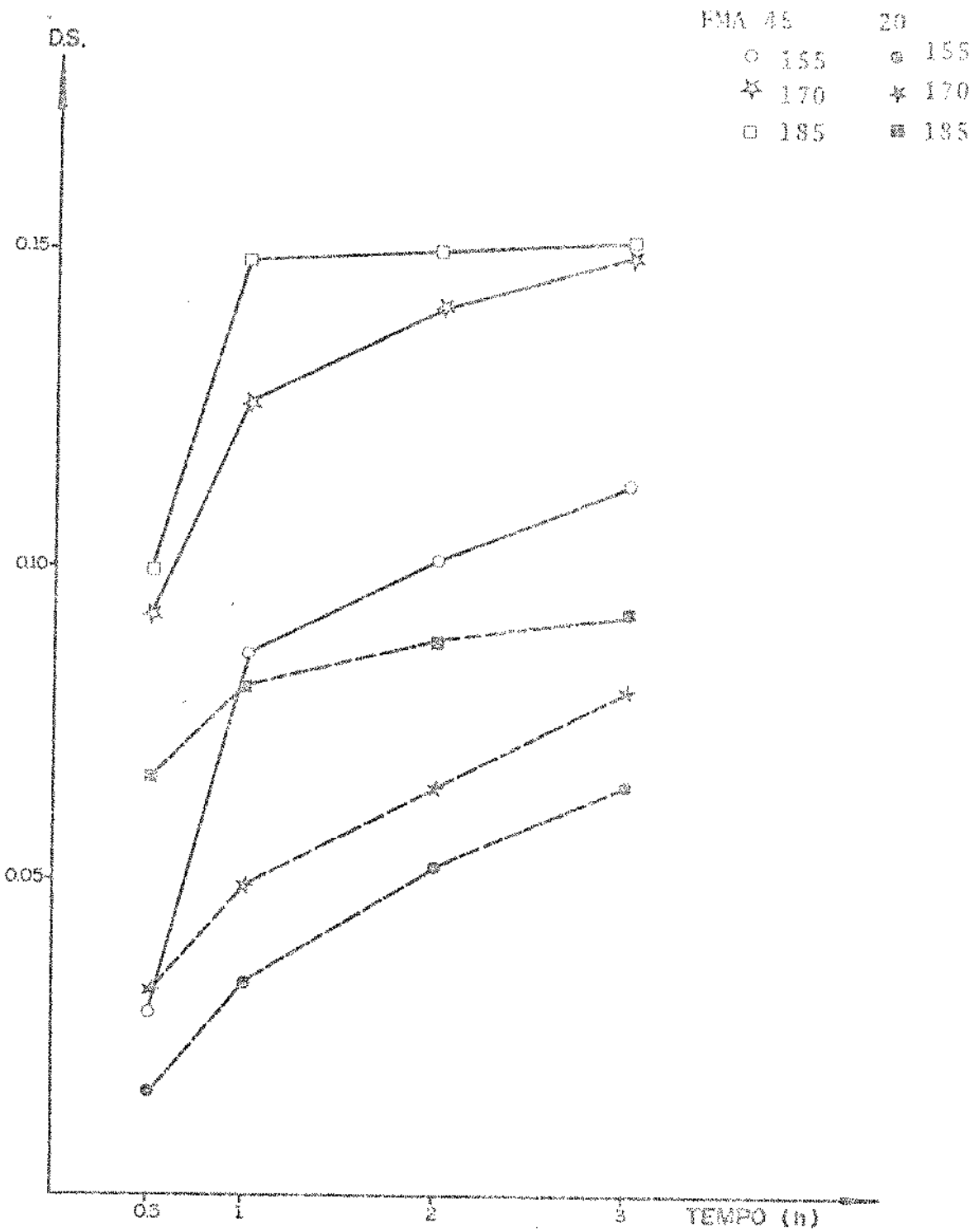


FIGURA 6 - Graus de substituição (D.S.) dos FMA purificados obtidos no ENSAIO B.

de fósforo que não reagiu foi menor.

Os teores de fósforo livre encontrados nos FMA purificados, ta bela 8, não obedeceram a nenhuma relação direta, mas foram, em geral, menores nos produtos que possuíam menor teor total de fósforo na mistura de reação, o que era esperado.

Com exceção dos FMA 45-185 e do FMA 45-170-3, os demais produtos apresentaram teores de fósforo livre dentro do limite permitido pela legislação para amidos fosfatados (15).

#### 4.3.2 - Determinação de cor

Os resultados das determinações de cor dos FMA purificados e não purificados, encontram-se nas tabelas 9 e 10, e nas figuras 7 e 8.

##### 4.3.2.1 - FMA não purificados

Os valores da diferença total em cor (D.E.) dos produtos não purificados são mostrados na tabela 9.

Constatou-se que as D.E. desses produtos foram crescentes com os aumentos das temperaturas e tempos de reação, sendo as mesmas superiores às encontradas para o amido sem tratamento (tab. 6 e 9). A figura 7 ilustra essas constatações.

Os valores de D.E. dos produtos preparados a 185°C foram muito superiores aos obtidos a 170°C e 155°C. Por outro lado, observou-se que os produtos preparados com solução tampão 1,0 e 2,0 M (FMA 20 e 45) e submetidos às mesmas condições de reação (tempo e temperatura) apresentaram valores de D.E. próximos (tab. 9).

Através dos parâmetros de cor Kx e Ky (tab. 10) do diagrama de cromaticidade (fig. 1), os FMA não purificados preparados a 155 e 170°C foram localizados na região do branco, e os FMA preparados a 185°C, na região do amarelo.

TABELA 9

Diferença total em cor (D.E.) dos FMA sem purificar e purificados.

ENSAIO B

| POSFATO MONOÉSTER<br>DE AMIDO (SIGLA) | D.E.<br>sem purificar | D.E.<br>purificado |
|---------------------------------------|-----------------------|--------------------|
| FMA 20-155-0,5                        | 8,5                   | 6,4                |
| 1                                     | 10,6                  | 8,0                |
| 2                                     | 11,8                  | 8,5                |
| 3                                     | 14,4                  | 10,9               |
| FMA 20-170-0,5                        | 10,7                  | 9,6                |
| 1                                     | 14,7                  | 11,8               |
| 2                                     | 17,8                  | 12,2               |
| 3                                     | 20,4                  | 14,5               |
| FMA 20-185-0,5                        | 16,3                  | 10,8               |
| 1                                     | 29,5                  | 14,8               |
| 2                                     | 41,6                  | 21,2               |
| 3                                     | 54,5                  | 25,9               |
| FMA 45-155-0,5                        | 8,4                   | 7,5                |
| 1                                     | 11,6                  | 8,6                |
| 2                                     | 12,7                  | 9,8                |
| 3                                     | 14,9                  | 10,8               |
| FMA 45-170-0,5                        | 13,8                  | 9,1                |
| 1                                     | 15,2                  | 12,5               |
| 2                                     | 18,1                  | 13,2               |
| 3                                     | 21,9                  | 15,8               |
| FMA 45-185-0,5                        | 26,2                  | 10,6               |
| 1                                     | 33,0                  | 22,9               |
| 2                                     | 41,0                  | 27,0               |
| 3                                     | 54,2                  | 27,3               |



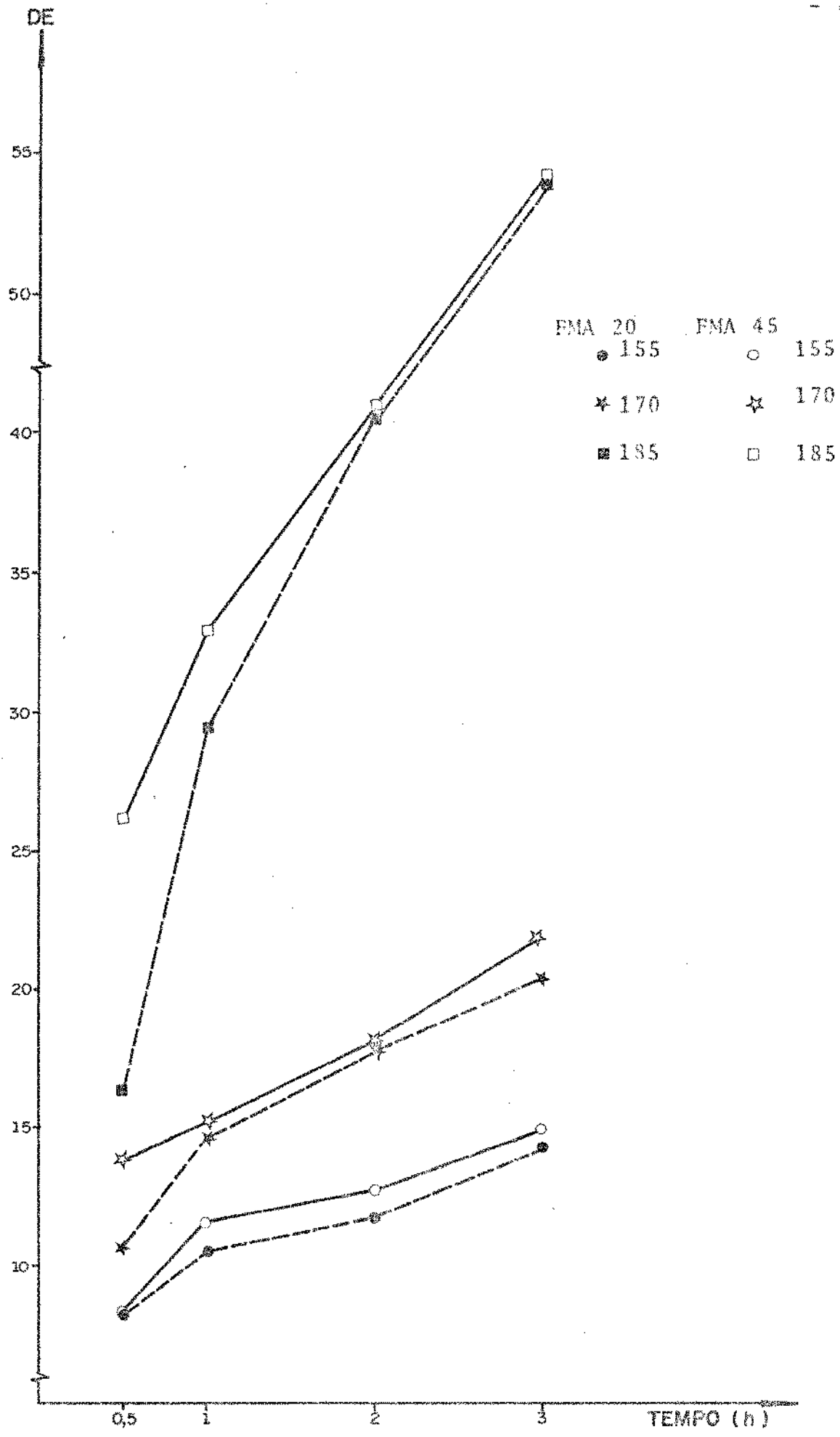


FIGURA 7 - Diferença total em cor (D.E.) dos FMA sem purificar.

TABELA 10

Parâmetros de cor (Kx e Ky) dos FMA sem purificar e purificados.

## ENSAIO B

| FOSFATO MONOÉSTER<br>DE AMIDO (SIGLA) | SEM PURIFICAR |        | PURIFICADO |        |
|---------------------------------------|---------------|--------|------------|--------|
|                                       | Kx            | Ky     | Kx         | Ky     |
| FMA 20-155-0,5                        | 0,3243        | 0,3424 | 0,3194     | 0,3383 |
| 1                                     | 0,3282        | 0,3465 | 0,3226     | 0,3406 |
| 2                                     | 0,3304        | 0,3483 | 0,3229     | 0,3409 |
| 3                                     | 0,3352        | 0,3517 | 0,3280     | 0,3454 |
| FMA 20-170-0,5                        | 0,3285        | 0,3458 | 0,3249     | 0,3425 |
| 1                                     | 0,3357        | 0,3512 | 0,3291     | 0,3461 |
| 2                                     | 0,3347        | 0,3576 | 0,3298     | 0,3473 |
| 3                                     | 0,3470        | 0,3633 | 0,3338     | 0,3508 |
| FMA 20-185-0,5                        | 0,3390        | 0,3545 | 0,3275     | 0,3447 |
| 1                                     | 0,3662        | 0,3750 | 0,3351     | 0,3510 |
| 2                                     | 0,3930        | 0,3882 | 0,3459     | 0,3595 |
| 3                                     | 0,4279        | 0,4015 | 0,3561     | 0,3670 |
| FMA 45-155-0,5                        | 0,3241        | 0,3429 | 0,3216     | 0,3401 |
| 1                                     | 0,3302        | 0,3476 | 0,3231     | 0,3409 |
| 2                                     | 0,3323        | 0,3483 | 0,3253     | 0,3426 |
| 3                                     | 0,3365        | 0,3530 | 0,3271     | 0,3442 |
| FMA 45-170-0,5                        | 0,3343        | 0,3536 | 0,3241     | 0,3421 |
| 1                                     | 0,3347        | 0,3507 | 0,3294     | 0,3466 |
| 2                                     | 0,3404        | 0,3551 | 0,3329     | 0,3510 |
| 3                                     | 0,3469        | 0,3601 | 0,3354     | 0,3512 |
| FMA 45-185-0,5                        | 0,3590        | 0,3702 | 0,3273     | 0,3445 |
| 1                                     | 0,3735        | 0,3783 | 0,3479     | 0,3625 |
| 2                                     | 0,3938        | 0,3899 | 0,3576     | 0,3681 |
| 3                                     | 0,4275        | 0,4022 | 0,3583     | 0,3681 |

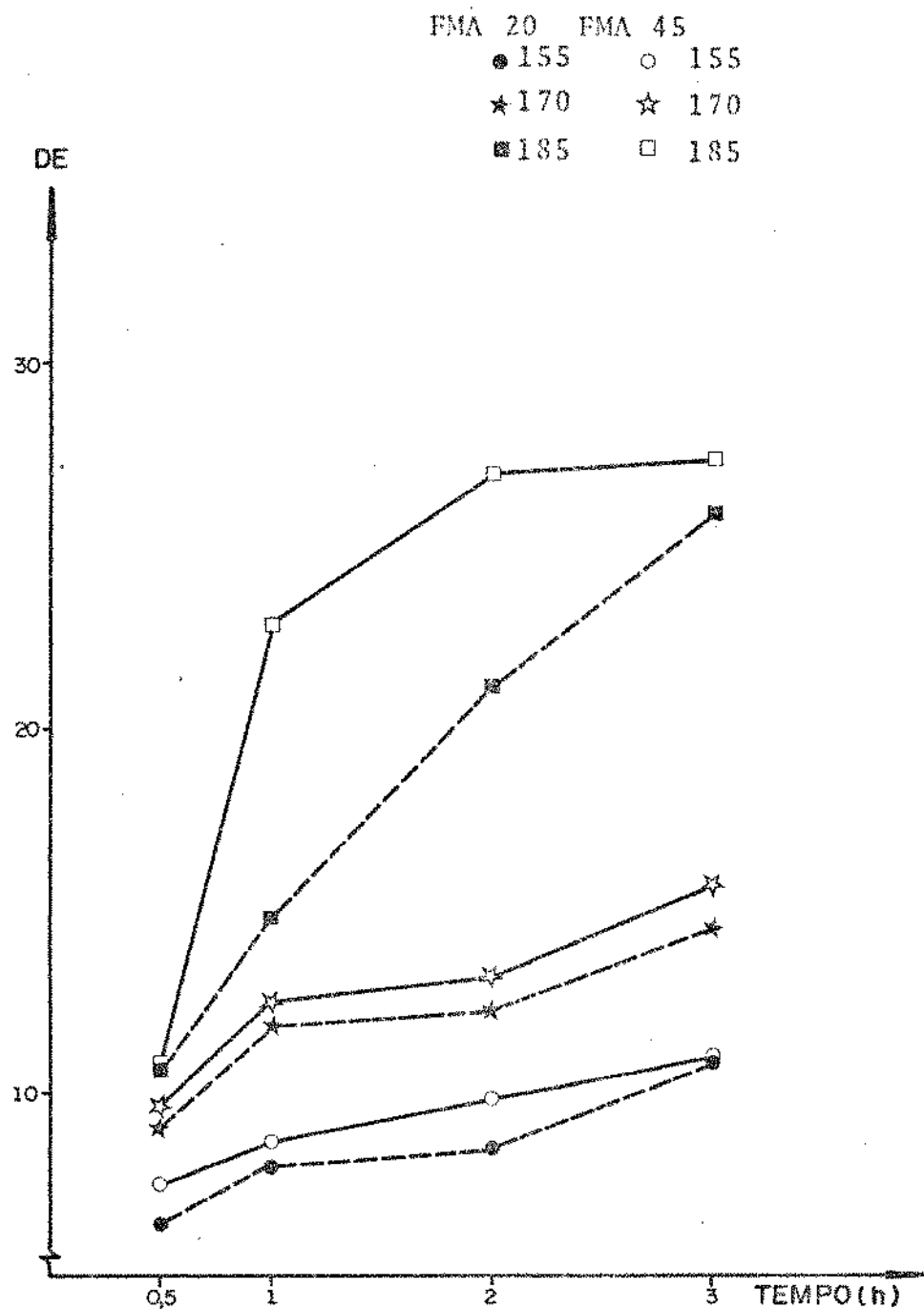


FIGURA 8 - Diferença total em cor (D.E.) dos FMA purificados.

ENSAIO B

#### 4.3.2.2 - FMA purificados

Os valores de D.E. dos produtos purificados encontram-se na tabela 9.

Os FMA, após a purificação, mantiveram seus valores de D.E. crescentes com o aumento do tempo e temperatura de reação e, exceto para os produtos tratados a 185°C por 1 e 2 h, os FMA 20 e 45 tiveram valores de D.E. próximos, quando submetidos às mesmas condições de reação (tempo e temperatura), como já observado nos mesmos produtos antes da purificação (tab. 9).

Através dos parâmetros de cor, Kx e Ky (tab. 10), do diagrama de cromaticidade (fig. 1), os FMA purificados foram todos localizados na região do branco.

Comparando-se os amidos purificados e não purificados (fig. 7 e 8), observa-se que após o processo de purificação os FMA tiveram seus respectivos valores de D.E. marcadamente reduzidos.

Através da comparação dos parâmetros de cor, Kx e Ky, dos FMA purificados e não purificados, (tab. 10), constata-se uma redução na tonalidade de cor após a purificação. Tal efeito foi observado, principalmente, nos produtos tratados a 185°C, que, após a purificação, foram deslocados da região do amarelo para a do branco (fig. 1).

Esses dados mostram que o processo de purificação, além de remover fósforo livre, também remove frações coloridas de pequeno peso molecular, provavelmente derivadas de reações de degradação das moléculas de amido submetido à fosfatação.

#### 4.3.3 - Distribuição das ligações de fósforo

Os resultados da titulação potenciométrica dos produtos obtidos no ensaio B encontram-se na tabela 11.

Observa-se que nas temperaturas de 155°C, independentemente da quantidade de fósforo adicionada à mistura de reação, não houve formação de ligações cruzadas em qualquer tempo de pirólise.

TABELA 11

Titulação potenciométrica dos FMA (0,5 g) e distribuição das ligações de fosfato esterificado.

## ENSAIO B

| FOSFATO MONOÉSTER<br>DE AMIDO (SIGLA) | VOLUME NaOH (ml) |       | LIGAÇÕES ESTER (%) |     |     |
|---------------------------------------|------------------|-------|--------------------|-----|-----|
|                                       | 1º Ioniz.        | Total | Mono               | Di  | Tri |
| FMA 20-155-0,5                        | 0,48             | 0,96  | 100                |     |     |
| 1                                     | 1,02             | 2,04  | 100                |     |     |
| 2                                     | 1,43             | 2,86  | 100                |     |     |
| 3                                     | 1,93             | 3,86  | 100                |     |     |
| FMA 20-170-0,5                        | 0,97             | 1,94  | 100                |     |     |
| 1                                     | 1,45             | 2,90  | 100                |     |     |
| 2                                     | 1,91             | 3,82  | 100                |     |     |
| 3                                     | 2,33             | 4,60  | 97,5               | 2,5 |     |
| FMA 20-185-0,5                        | 1,93             | 3,86  | 100                |     |     |
| 1                                     | 2,37             | 4,74  | 100                |     |     |
| 2                                     | 2,59             | 5,07  | 96,7               | 3,3 |     |
| 3                                     | 2,25             | 4,42  | 94,7               | 3,5 | 1,8 |
| FMA 45-155-0,5                        | 1,04             | 2,08  | 100                |     |     |
| 1                                     | 2,54             | 5,08  | 100                |     |     |
| 2                                     | 2,88             | 5,76  | 100                |     |     |
| 3                                     | 3,02             | 6,04  | 100                |     |     |
| FMA 45-170-0,5                        | 2,65             | 5,30  | 100                |     |     |
| 1                                     | 3,54             | 7,08  | 100                |     |     |
| 2                                     | 3,92             | 7,84  | 100                |     |     |
| 3                                     | 3,68             | 7,08  | 90                 | 7,4 | 2,6 |
| FMA 45-185-0,5                        | 2,84             | 5,67  | 100                |     |     |
| 1                                     | 3,98             | 7,80  | 93,3               | 3,9 | 2,8 |
| 2                                     | 3,90             | 7,40  | 84,9               | 9,7 | 5,4 |
| 3                                     | 3,93             | 7,45  | 84,1               | 9,8 | 6,1 |

Nas temperaturas de 170 e 185<sup>o</sup>C formaram-se ligações cruzadas nas amostras que continuaram sob aquecimento após terem atingido aproximadamente o máximo D.S. Embora o pH utilizado não fosse próprio para a formação de ligação cruzada (22), estes dados estão coerentes com os resultados de Bykova (8) que relatou que os graus de substituição permaneciam constantes após 3,5 h de reação a 155<sup>o</sup>C, predominando, posteriormente, a formação de ligações cruzadas.

Cabe ainda ressaltar que a denominação fosfato monoéster de amido (FMA) é imprópria se aplicada para produtos com ligações cruzadas (diéster e triéster), mas para fins práticos todos os produtos obtidos no ensaio A e B foram identificados como FMA.

#### 4.3.4 - Temperatura de gelatinização

O exame sob microscópio dos FMA obtidos no ensaio B mostrou que todos os grânulos dos amidos, quando na presença de glicerol, tinham tamanho e formato semelhantes aos grânulos de amido não tratado. Na presença de H<sub>2</sub>O, a 25<sup>o</sup>C, os grânulos de FMA entumesceram, aumentando de tamanho várias vezes.

Os amidos fosfatados entumescidos não apresentaram linha de contorno definida, nem birrefringência, com exceção de parte dos grânulos dos FMA 20 e 45 preparados em 0,5 h de pirólise a 155 e 170<sup>o</sup>C (tab. 12). Quando aquecidas, as suspensões desses FMA perderam essas características de birrefringência em temperaturas inferiores às do amido não tratado.

Estes dados mostram que a introdução de grupos fosfato nas moléculas de amido provoca um abaixamento na temperatura de gelatinização dos FMA, chegando a torná-lo solúvel a frio (25<sup>o</sup>C), o que está de acordo com o citado na literatura (7 e 54).

#### 4.3.5 - Índice de absorção (IAA) e solubilidade (ISA) em água

Os índices de absorção e de solubilidade dos FMA obtidos no ensaio B são apresentados na tabela 13.

TABELA 12

Temperatura e grau de gelatinização dos grânulos de FMA determinados pela perda de birrefringência sob luz polarizada.

## ENSAIO B

| FMA <sup>a</sup><br>(SIGLA) | GRÂNULOS COM<br>BIRREFRINGENCIA<br>(%) | FAIXA DE TEMPERATURA DE<br>PERDA DA BIRREFRINGENCIA<br>(°C) <sup>b</sup> |
|-----------------------------|--|--|
| FMA 20-155-0,5              | 70                                     | 30-35-42   |
| FMA 45-155-0,5              | 60                                     | 29-34-40   |
| FMA 20-170-0,5              | 20                                     | 28-30-35   |
| AMIDO NÃO TRATADO           | 100                                    | 56-62-67   |

a - Todas as demais amostras obtidas no ensaio B, não apresentaram birrefringência.

b - Faixa de temperatura onde 2, 50 e 98% dos grânulos perdem a birrefringência.

TABELA 13

Índice de absorção (IAA) e solubilidade (ISA) em água dos FMA.

## ENSAIO B

| POSFATO MONOÉSTER<br>DE AMIDO (SIGLA) | ÍNDICE DE ABSORÇÃO<br>(IAA) | ÍNDICE DE SOLUBILIDADE<br>(ISA- %) |
|---------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| FMA 20-155-0,5                        | 9,38                        | 4,7                                |
| 1                                     | 18,74                       | 5,7                                |
| 2                                     | 23,68                       | 5,9                                |
| 3                                     | 26,41                       | 8,1                                |
| FMA 20-170-0,5                        | 14,96                       | 6,2                                |
| 1                                     | 17,92                       | 8,9                                |
| 2                                     | 22,32                       | 12,4                               |
| 3                                     | 40,69                       | 8,7                                |
| FMA 20-185-0,5                        | 22,31                       | 8,5                                |
| 1                                     | 25,35                       | 6,3                                |
| 2                                     | 25,83                       | 5,7                                |
| 3                                     | 24,78                       | 5,3                                |
| FMA 45-155-0,5                        | 6,13                        | 4,9                                |
| 1                                     | 15,13                       | 6,8                                |
| 2                                     | 15,97                       | 7,6                                |
| 3                                     | 21,89                       | 13,1                               |
| FMA 45-170-0,5                        | 15,03                       | 6,1                                |
| 1                                     | 15,54                       | 19,1                               |
| 2                                     | 31,17                       | 29,2                               |
| 3                                     | 32,95                       | 21,8                               |
| FMA 45-185-0,5                        | 28,24                       | 23,4                               |
| 1                                     | 36,78                       | 12,9                               |
| 2                                     | 22,14                       | 12,6                               |
| 3                                     | 28,79                       | 5,2                                |



#### 4.3.5.1 - Índice de absorção de água (IAA)

Através dos dados da tabela 13 observa-se que os índices de absorção de água dos FMA obtidos nas temperaturas de 155 e 170°C foram crescentes com o tempo de tratamento e portanto crescentes com os seus D.S. Entretanto, os FMA 20-185 e FMA 45-185, após 2 e 1 h de reação, respectivamente, sofreram um decréscimo nos seus valores de IAA, o que pode ser atribuído ao aumento de ligações cruzadas, que provocaria uma inibição no entumescimento dos grânulos de amido (21).

#### 4.3.5.2 - Índice de solubilidade (ISA)

Através dos dados da tabela 13 observa-se que os índices de solubilidade em água dos FMA obtidos em até 3 h de reação a 155°C, e em até 2 h de reação a 170°C, foram crescentes com os seus valores de D.S., mas os ISA dos FMA obtidos a 185°C foram decrescentes com o tempo de tratamento.

Os ISA dos FMA 45 foram superiores aos do FMA 20, o que era esperado, uma vez que a solubilidade dos FMA é proporcional ao seu D.S., como encontrado por Neukom (20).

É provável que os índices de solubilidade decrescentes dos FMA 20-185 e FMA 45-185 se devam a uma degradação mais intensa ocorrida a 185°C, o que provoca a formação de frações de menor peso molecular que são removidas na purificação. A possibilidade de remoção de solúveis na purificação pode ser justificada através dos valores de D.E. dos produtos purificados e não purificados (fig. 7 e 8).

#### 4.3.6 - Características de viscosidade

Os amilogramas dos FMA são apresentados nas figuras 9 a 14. A tabela 14 mostra os valores dos parâmetros de viscosidade.

##### 4.3.6.1 - Viscosidade inicial a 25°C

Observando-se as figuras 9 a 14 e os valores da tabela 14 constata-se que, exceto para os FMA 20-185-3, FMA 45-170-3 e os

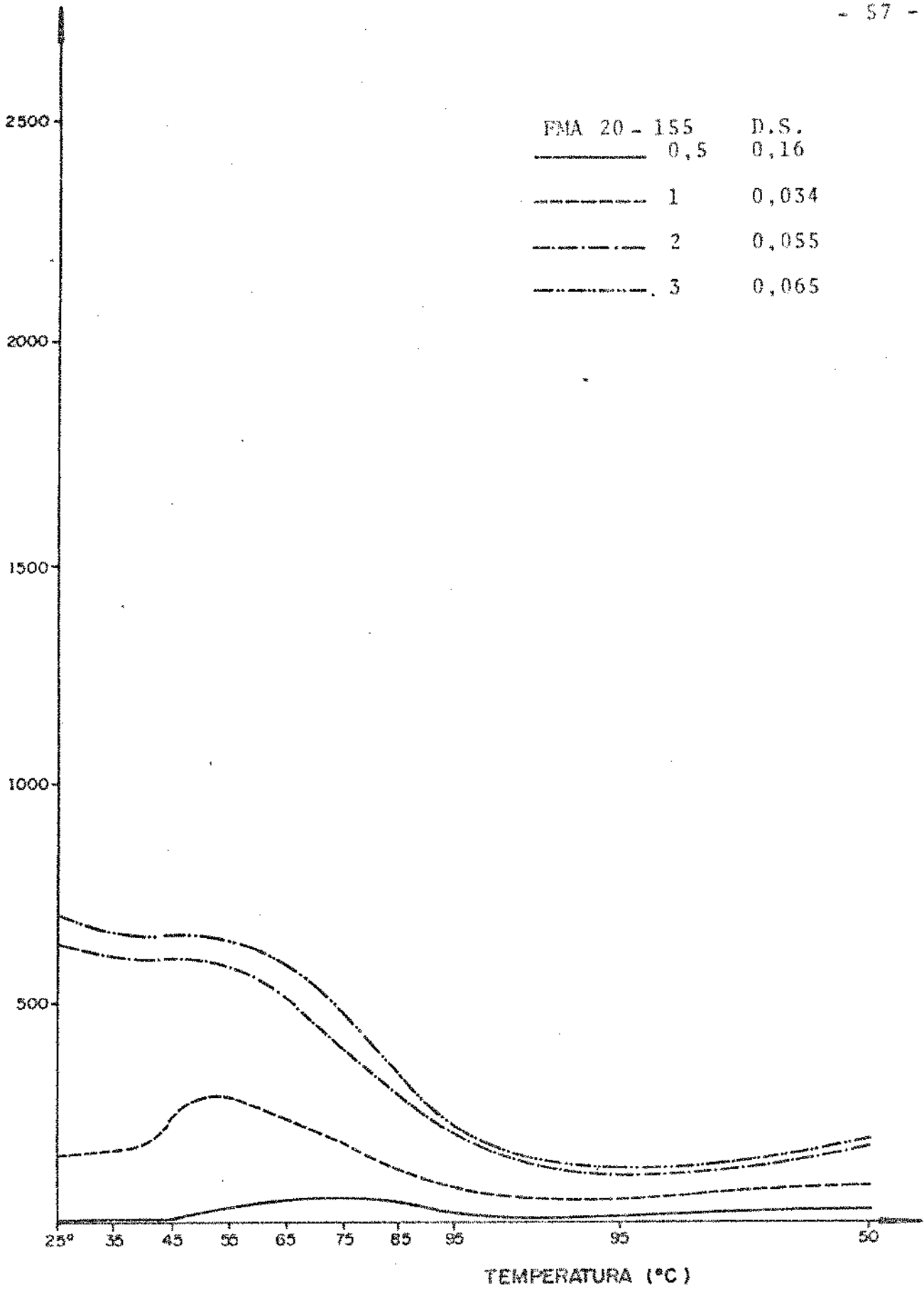


FIGURA 9 - Amilogramas das suspensões a 3% dos FMA 20-155.  
ENSAIO B

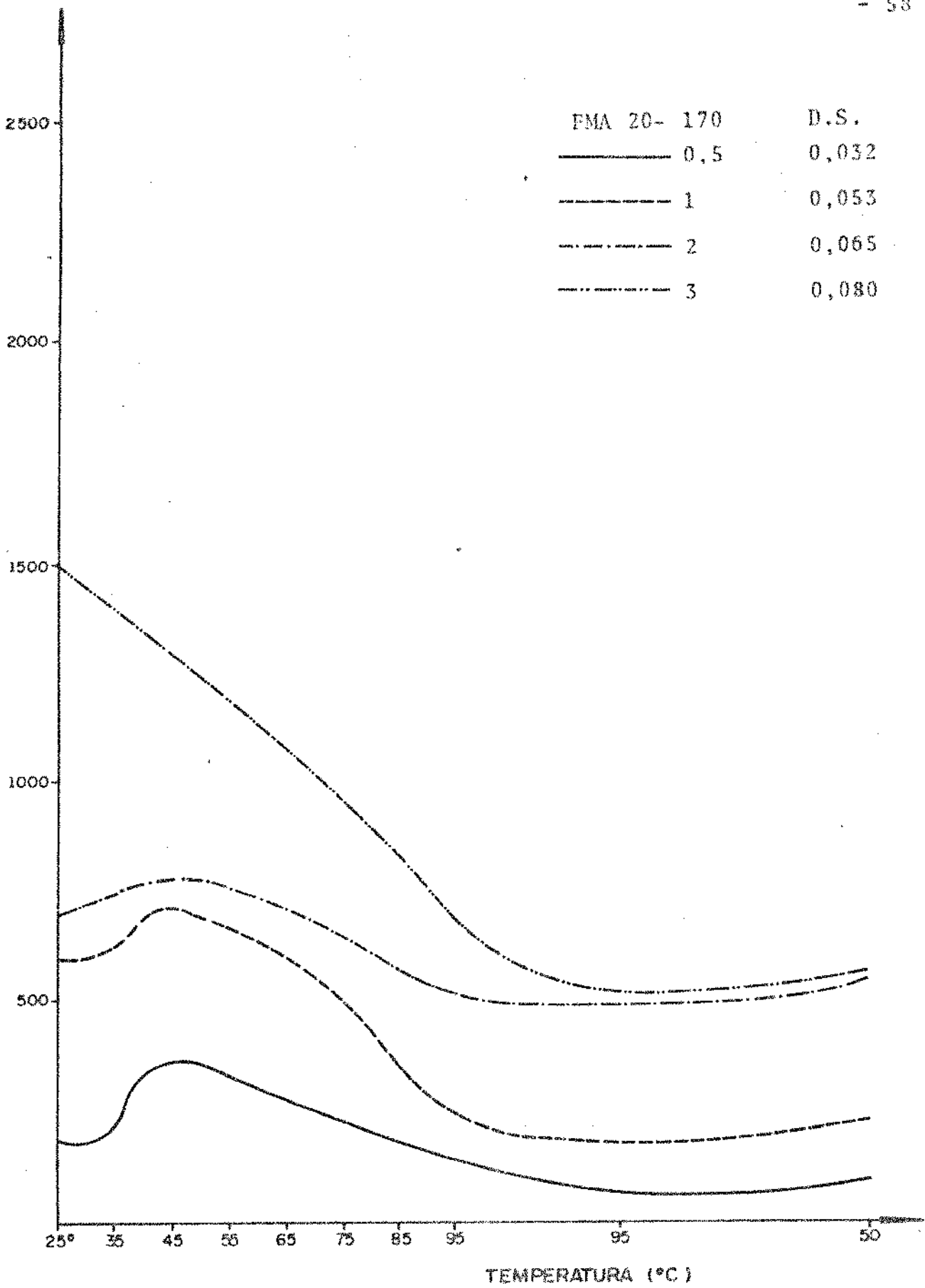


FIGURA 10 - Amilogramas das suspensões a 3% dos FMA 20-170.  
ENSAIO B

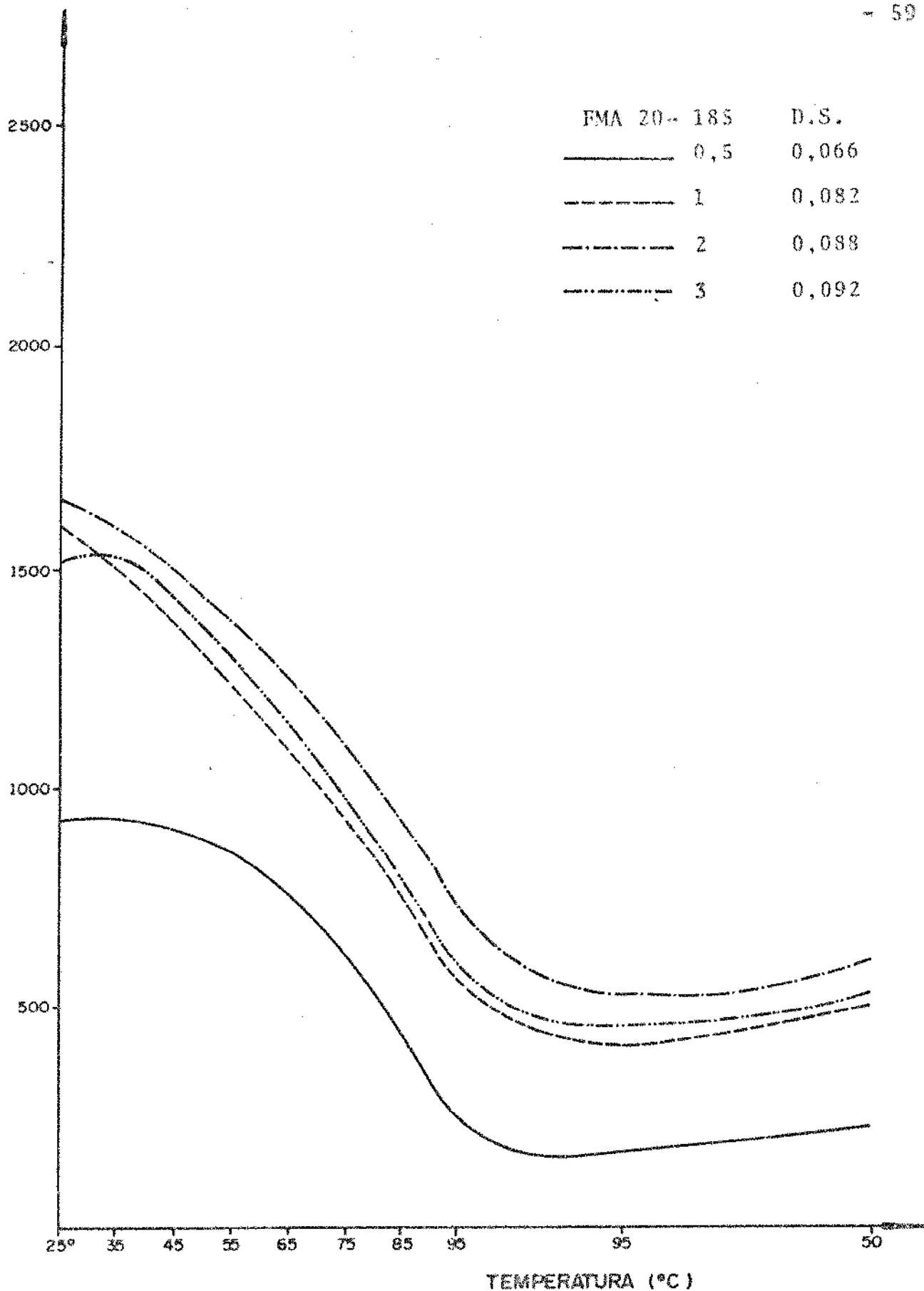


FIGURA 11 - Amilogramas das suspensões a 3% dos FMA 20-185.  
ENSAIO B

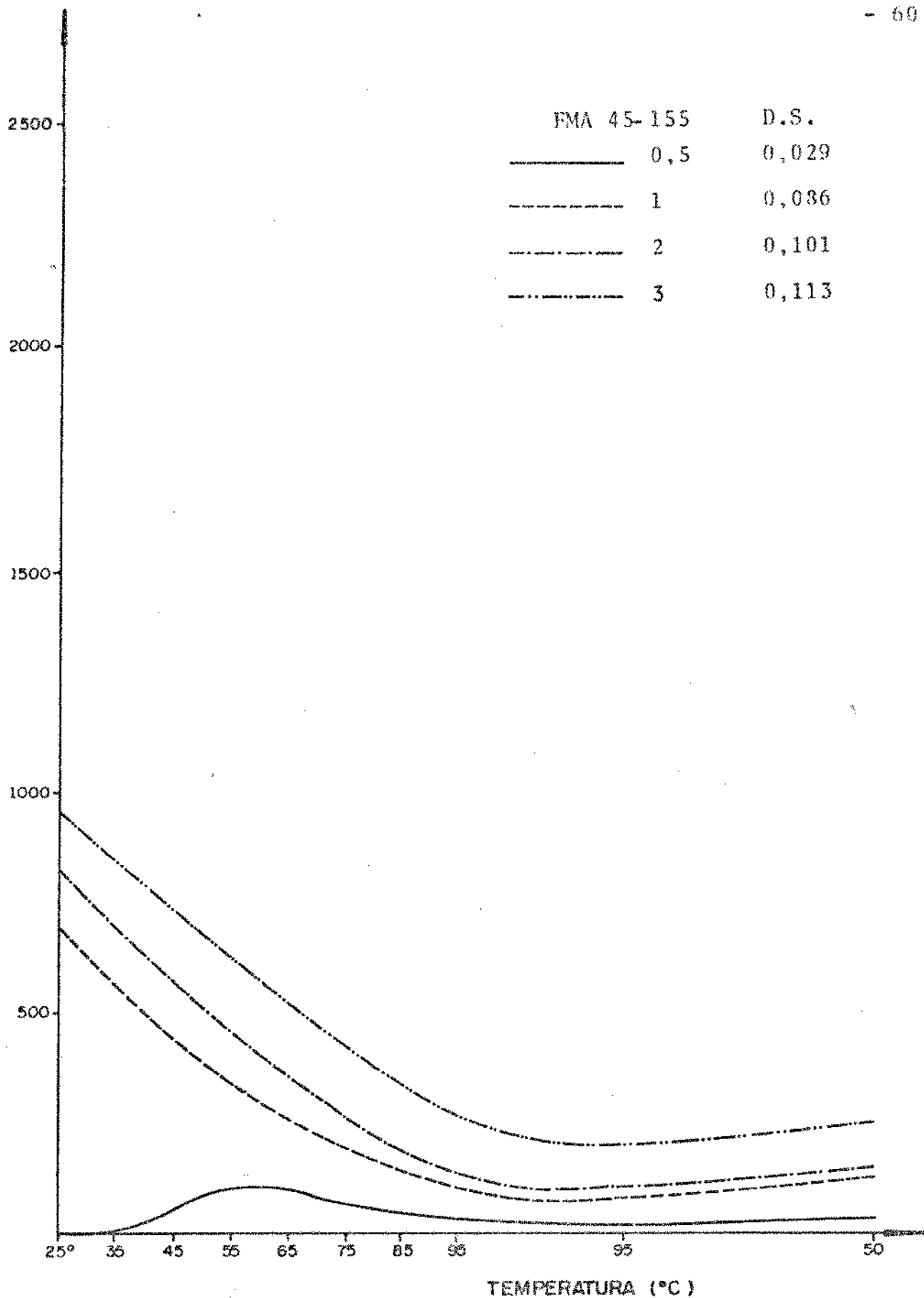


FIGURA 12 - Amilogramas das suspensões a 3% dos FMA 45-155.  
ENSAIO B

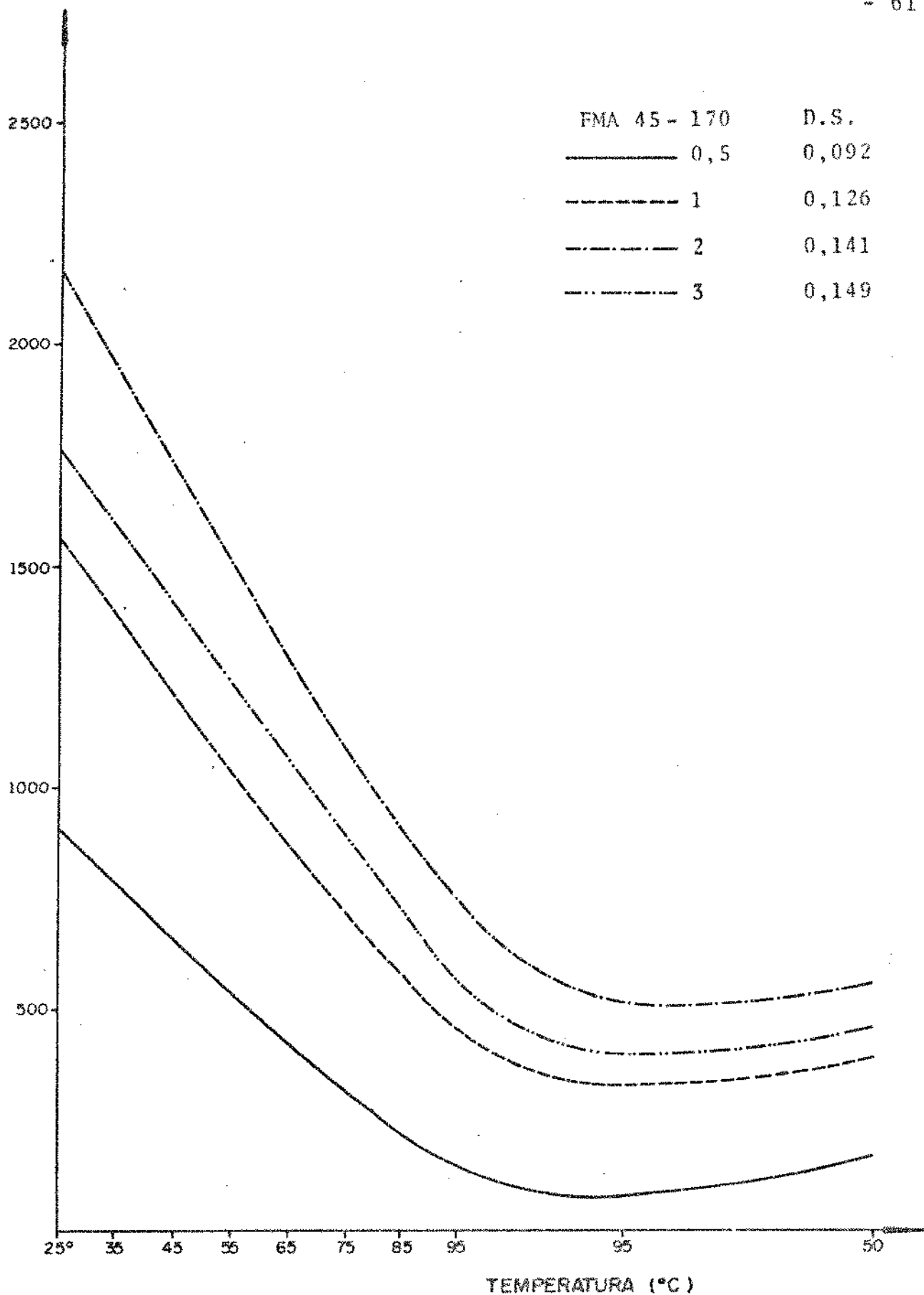


FIGURA 13 - Amilogramas das suspensões a 3% dos FMA 45-170  
ENSAIO B

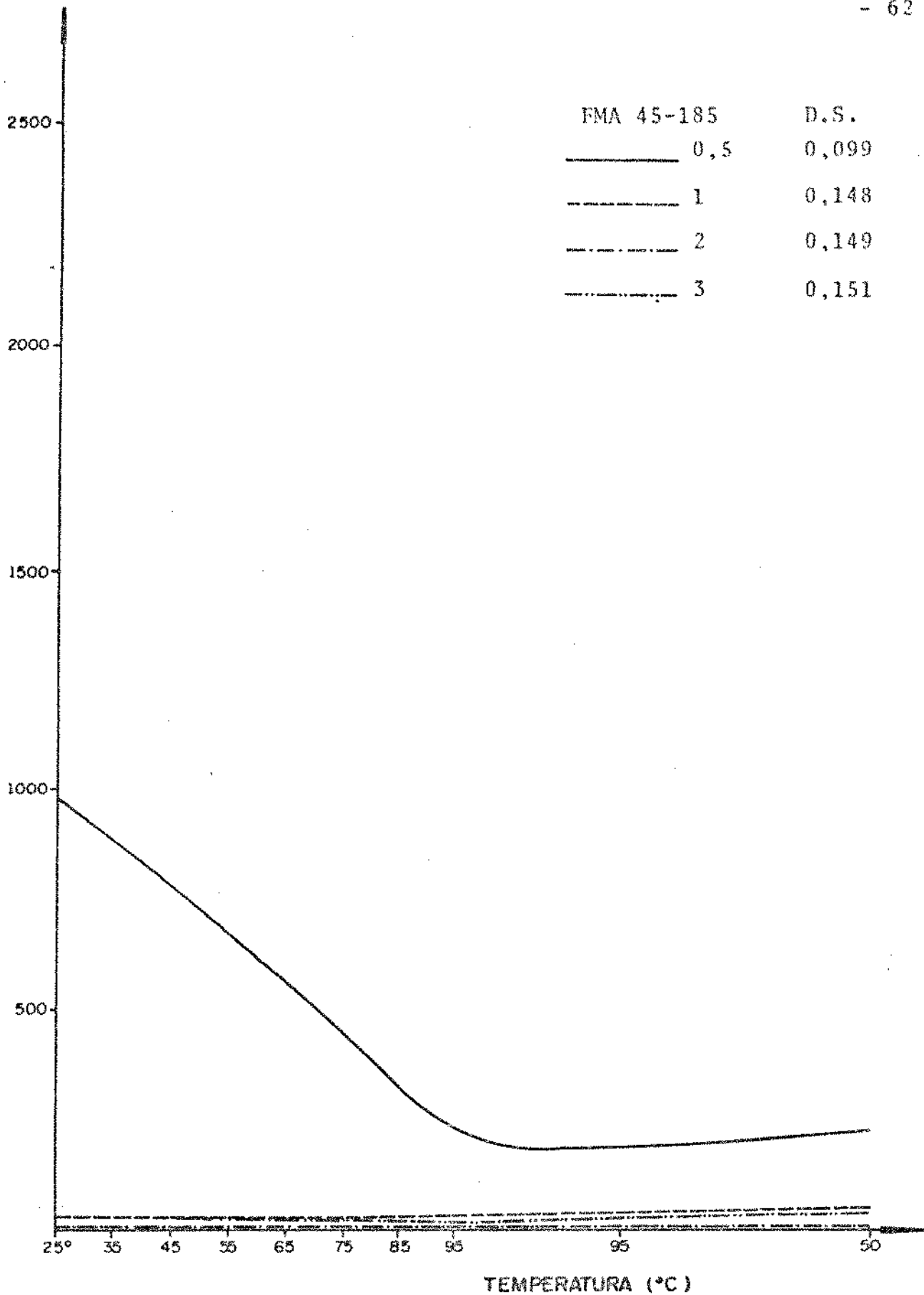


FIGURA 14 - Amilogramas das suspensões a 3% dos FMA 45-185.  
ENSAIO B

TABELA 14

Efeito do tempo e temperatura de pirólise nas características de viscosidade das suspensões a 3% de FMA.

## ENSAIO B

| POSFATO MONOÉSTER<br>DE AMIDO (SIGLA) | VISCOS.<br>a 25°C<br>(U.A.) | TEMP.<br>Visc.max<br>(°C) | VISCOS.<br>máxima<br>(U.A.) | VISCOS.<br>mínima<br>(U.A.) | VISCOS.<br>final 50°C<br>(U.A.) |
|---------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| FMA 20-155-0,5                        | 0                           | 73                        | 60                          | 20                          | 30                              |
| 1                                     | 160                         | 53                        | 280                         | 60                          | 90                              |
| 2                                     | 630                         | 25                        |                             | 120                         | 180                             |
| 3                                     | 700                         | 25                        |                             | 130                         | 190                             |
| FMA 20-170-0,5                        | 190                         | 46                        | 370                         | 70                          | 100                             |
| 1                                     | 600                         | 45                        | 720                         | 180                         | 240                             |
| 2                                     | 700                         | 25                        |                             | 490                         | 560                             |
| 3                                     | 1500                        | 25                        |                             | 530                         | 570                             |
| FMA 20-185-0,5                        | 930                         | 25                        |                             | 180                         | 230                             |
| 1                                     | 1580                        | 25                        |                             | 420                         | 500                             |
| 2                                     | 1650                        | 25                        |                             | 540                         | 600                             |
| 3                                     | 1500                        | 25                        |                             | 460                         | 530                             |
| FMA 45-155-0,5                        | 10                          | 60                        | 110                         | 20                          | 30                              |
| 1                                     | 700                         | 25                        |                             | 90                          | 130                             |
| 2                                     | 830                         | 25                        |                             | 110                         | 150                             |
| 3                                     | 960                         | 25                        |                             | 220                         | 260                             |
| FMA 45-170-0,5                        | 900                         | 25                        |                             | 80                          | 160                             |
| 1                                     | 1550                        | 25                        |                             | 330                         | 380                             |
| 2                                     | 2150                        | 25                        |                             | 500                         | 550                             |
| 3                                     | 1750                        | 25                        |                             | 400                         | 450                             |
| FMA 45-185-0,5                        | 970                         | 25                        |                             | 190                         | 230                             |
| 1                                     | 30                          | 25                        |                             | 30                          | 60                              |
| 2                                     | 10                          | 25                        |                             | 10                          | 20                              |
| 3                                     | 30                          | 25                        |                             | 20                          | 50                              |



FMA 45-185, os demais FMA formaram suspensões com valores de viscosidade crescentes com os aumentos dos tempos e temperaturas de pirólise e, conseqüentemente, com o aumento dos seus D.S. (tab. 8). Esses resultados estão evidenciados na figura 15 que ilustra a variação da viscosidade inicial com D.S. dos FMA.

Analisando-se a figura 14 nota-se que os FMA 45-185 formaram suspensões com valores de viscosidade decrescentes com o aumento do tempo e temperatura de pirólise, embora seus valores de D.S. tivessem permanecido praticamente constantes após 1,0 h de reação. A viscosidade inicial do FMA 45-185-3 foi superior à do FMA 45-185-2, que teve uma menor viscosidade provavelmente por possuir maior teor de fosfato livre (tab. 8). Uma diminuição de viscosidade também foi encontrada nos FMA 45-170 e 20-185 em tempos superiores a 2 h de pirólise. Tais resultados poderiam ser atribuídos, em parte, à formação de ligações cruzadas (tab. 11), que inibem o entumescimento dos grânulos de FMA. Entretanto esta hipótese não pode ser considerada como exclusiva, pois a degradação excessiva do amido provoca resultados semelhantes.

Através da figura 15 pode-se ainda observar que os FMA 45 formaram suspensões com valores de viscosidade inferiores às dos FMA 20 com o mesmo D.S. ou até com D.S. menores. Comparando-se os FMA 45-155-3 e FMA 45-170-1, constata-se que os seus D.S. (tab. 8) são muito próximos, mas seus valores de viscosidade muito discrepantes (fig. 5). Por outro lado, os FMA 20-155-3 e 20-170-2 possuem a mesma viscosidade e o mesmo D.S. (tab. 8 e fig. 5), o que mostra que se pode obter produtos com as mesmas características, em condições alternativas de reação.

Estes dados permitem afirmar que não há, necessariamente, uma relação linear entre D.S. e viscosidade. A viscosidade do produto final depende das condições de obtenção dos FMA ou seja, quanto maiores as concentrações de fósforo na mistura de reação e maiores os tempos e temperaturas de reação, maior será o D.S. do FMA. Por outro lado, entretanto, maior será a degradação do produto e a formação de ligações cruzadas. Como mencionado anteriormente, a degradação e as ligações cruzadas diminuem a viscosidade dos FMA, atribuída pelo aumento de D.S.

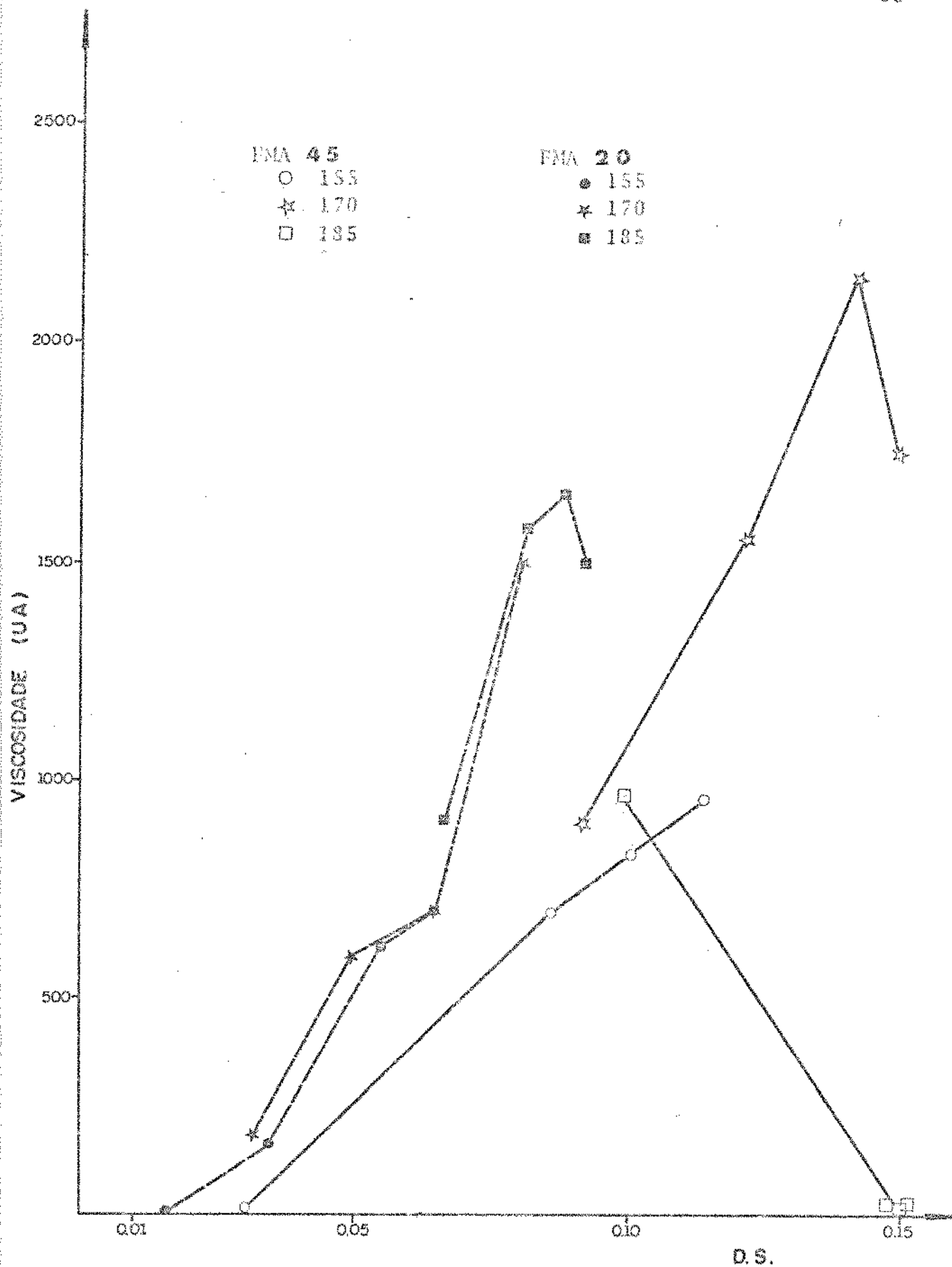


FIGURA 15 - Efeito do D.S. sobre a viscosidade inicial dos FMA 20 e 45.

ENSAIO B

#### 4.3.6.2 - Viscosidade máxima

Como já havia sido observado anteriormente (4.2.3), as suspensões de FMA, com exceção dos FMA 20-155 e 20-170 obtidos em 0,5 e 1 h de pirólise e o FMA 45-155-0,5, apresentam seus valores máximos de viscosidade, a 25°C (tab. 14).

Os FMA 20-155-0,5 e 45-155-0,5, que apresentam, respectivamente 60% e 70% de seus grânulos com birrefringência (tab. 12), formaram suspensões que não possuíam viscosidade a frio. Ao se comparar os amilogramas de suspensões desses FMA (fig. 9 e 12) e de suspensões de mesma concentração de amido não tratado (fig. 26), constata-se que os valores de viscosidade máxima dos FMA são superiores e são atingidos em temperaturas menores.

O FMA 20-170-0,5, que apresentou 20% de seus grânulos com birrefringência (tab. 12), possuía viscosidade a frio. Entretanto, o mesmo apresentou um pico de viscosidade máxima na temperatura de 46°C, o que indica que os grânulos deste FMA necessitam um leve aquecimento para entumescer. O mesmo aconteceu com os FMA 20-170 e 20-155 preparados em 1 h de pirólise, que atingiram seus picos de viscosidade máxima a 45°C e 53°C, respectivamente, embora seus grânulos não apresentassem birrefringência.

Esses dados confirmam o encontrado na determinação da temperatura de gelatinização dos FMA, onde, para produtos com baixo D.S. foi necessário um leve aquecimento para haver o entumescimento total dos grânulos e perda da birrefringência.

#### 4.3.6.3 - Viscosidade mínima e final a 50°C

Os amilogramas das figuras 9 a 14 mostram que, com exceção dos FMA 45-185 obtidos em tempos superiores a 0,5 h de pirólise, as suspensões dos FMA atingem seus valores de viscosidade mínima aproximadamente ao término do ciclo de aquecimento a temperatura constante (95°C) e que os valores de viscosidade final dos FMA são sempre menores que os seus valores de viscosidade inicial ou máxima.

Esses dados permitem afirmar que a presença de grupos fosfato

monoesterificados no amido evitam a formação de interações entre suas moléculas, de forma que a retrogradação do amido é diminuída, atribuindo baixos valores de viscosidade final às suspensões de FMA.

Contrariamente ao observado para os demais, os FMA 45-185, obtidos em 1, 2 e 3 horas de pirólise, apresentaram valores de viscosidade final maiores que os seus valores de viscosidade inicial. Ainda que, entre as características amilográficas das suspensões a 3% dos FMA 45-185 não tenham sido observadas diferenças nítidas, isso foi possível nos ensaios com suspensões a 5% dos produtos (Fig. 16). As diferenças apresentadas podem ser atribuídas à presença de ligações cruzadas nesses amidos. No FMA 45-185-1, o menor teor relativo de ligações cruzadas reforça, provavelmente, sua estrutura granular sem impedir o entumescimento do amido (7), atribuindo a este FMA um alto valor de viscosidade final. Por outro lado, o teor relativamente maior de ligações cruzadas apresentado pelos FMA 45-185-2e3 provocou uma inibição no entumescimento dos grânulos, atribuindo valores menores de viscosidade às suas suspensões.

#### 4.3.6.4 - Efeito do fosfato livre nas características de viscosidade dos FMA

O efeito da adição de ortofosfato de sódio, expresso em teor de fósforo, sobre as características dos amilogramas de FMA são apresentadas nas figuras 17 e 18 e seus parâmetros de viscosidade na tabela 15.

Observa-se que a adição de até 0,5% de fósforo reduziu a viscosidade inicial dos FMA com D.S. de 0,088 e 0,143 de 1650 para 280 unidades amilográficas (U.A.) e de 650 para 200 U.A. (tab. 15), respectivamente. Este efeito foi oposto ao observado na adição de fosfato à suspensão de amido não tratado (fig. 19 e tab. 16), onde houve um aumento da viscosidade.

Esse resultado era esperado, visto que a presença de sais livres afeta a viscosidade de polieletrólitos como o FMA (67). Por outro lado, apóia a necessidade de purificação do FMA para atender à regulamentação que exige níveis inferiores a 0,4% de

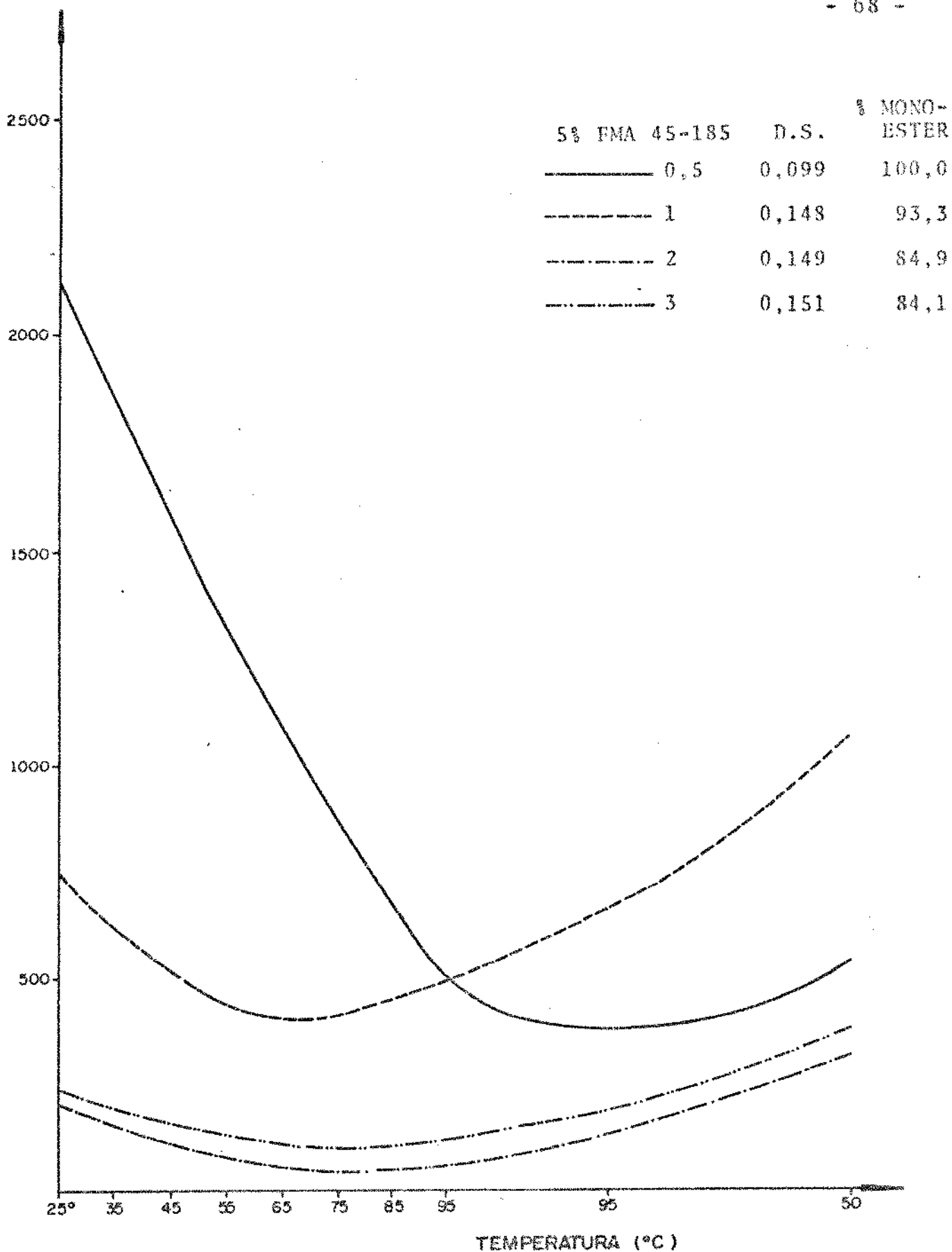


FIGURA 16 - Amilogramas das suspensões a 5% dos FMA 45-185.  
ENSAIO B

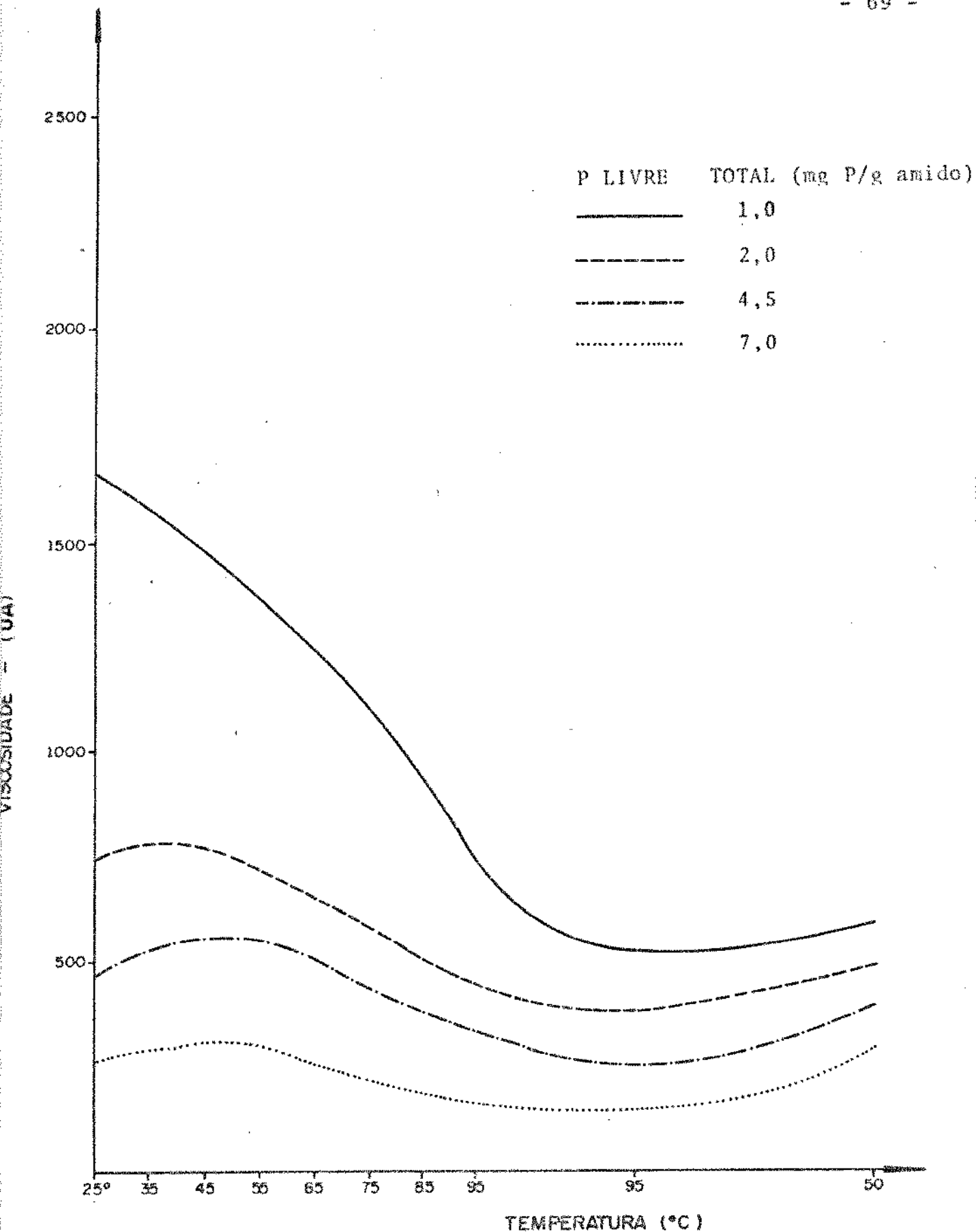


FIGURA 17 - Efeito da concentração de ortofosfato de sódio livre sobre as características dos amilogramas das suspensões a 3% do FMA 20-185-0,5.

VISCOSIDADE - (UA)

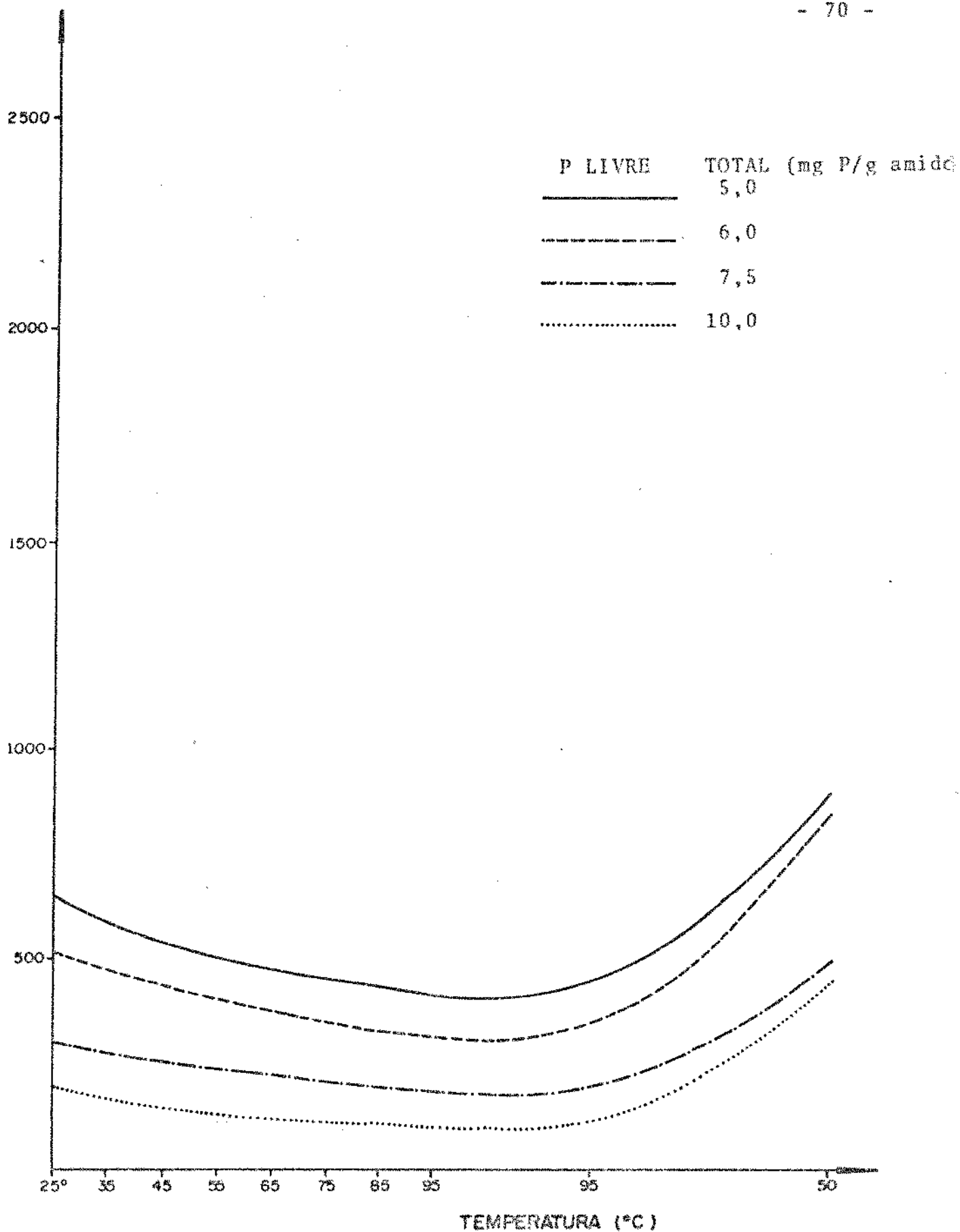


FIGURA 18 - Efeito da concentração de ortofosfato de sódio livre sobre as características dos amilogramas das suspensões a 5% do FMA 45-185-2.

TABELA 15

Efeito da concentração de ortofosfato de sódio livre sobre as características de viscosidade das suspensões de FMA.

| FMA<br>SIGLA   | CONCENT.<br>DE FMA<br>(% P/V) | D.S.  | CONC. FÓSFORO LIVRE      |                     | VISCOSID.<br>A 25°C<br>(U.A.) | TEMPERAT.<br>VISC. MÁX<br>(°C) | VISCOSID. MÁXIMA |        | VISCOSID. MÍNIMA |        | VISCOSID.<br>FINAL 50°C<br>(U.A.) |
|----------------|-------------------------------|-------|--------------------------|---------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|--------|------------------|--------|-----------------------------------|
|                |                               |       | ADICIONADO<br>mgP/gAMIDO | TOTAL<br>mgP/gAMIDO |                               |                                | (U.A.)           | (U.A.) | (U.A.)           | (U.A.) |                                   |
| FMA 20-185-0,5 | 3                             | 0,088 | 0                        | 1,0                 | 1650                          | 25                             |                  | 540    |                  | 600    |                                   |
|                |                               |       | 1,0                      | 2,0                 | 750                           | 35                             | 780              | 400    |                  | 500    |                                   |
|                |                               |       | 2,5                      | 4,5                 | 480                           | 50                             | 560              | 280    |                  | 420    |                                   |
|                |                               |       | 5,0                      | 7,0                 | 280                           | 50                             | 310              | 160    |                  | 310    |                                   |
| FMA 45-185-2   | 5                             | 0,148 | 0                        | 5,0                 | 650                           | 25                             |                  | 400    |                  | 900    |                                   |
|                |                               |       | 1,0                      | 6,0                 | 520                           | 25                             |                  | 320    |                  | 860    |                                   |
|                |                               |       | 2,5                      | 7,5                 | 300                           | 25                             |                  | 190    |                  | 600    |                                   |
|                |                               |       | 5,0                      | 10,0                | 200                           | 25                             |                  | 100    |                  | 460    |                                   |



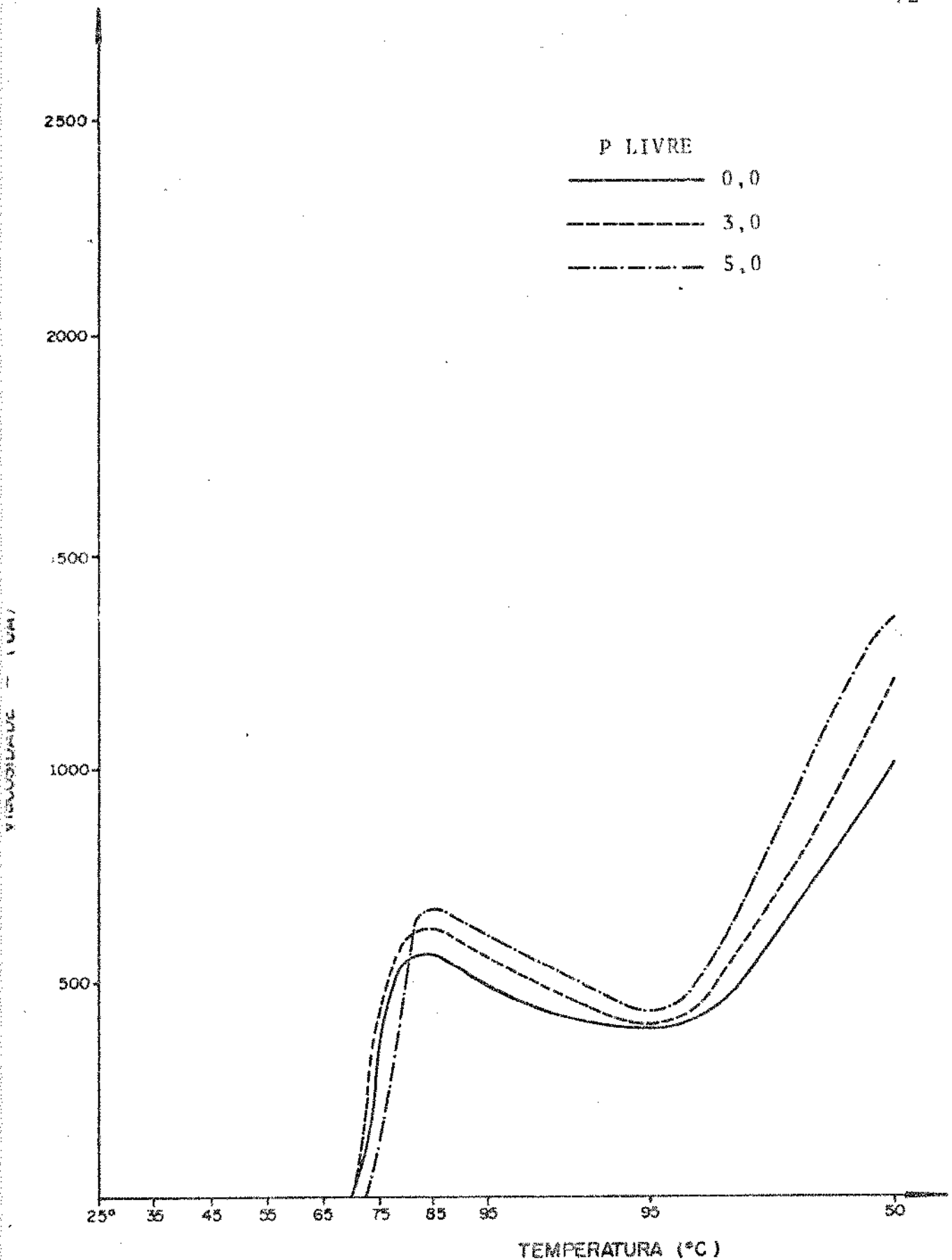


FIGURA 19 - Efeito da concentração de ortofosfato de sódio livre nas características dos amilogramas das suspensões a 8% de amido não tratado.

TABELA 16

Efeito da concentração de ortofosfato de sódio livre nas características de viscosidade das suspensões a 8,0% de amido não tratado.

| CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO ADICIONADA | TEMPERATURA INICIAL DE GELATINIZAÇÃO (°C) | TEMPERATURA DE VISCOSID. MÁXIMA (°C) | VISCOSIDADE MÁXIMA (U.A.) | VISCOSIDADE MÍNIMA (U.A.) | VISCOSIDADE FINAL A 50°C (U.A.) |
|------------------------------------|---|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| 0,0                                | 70  | 85                                   | 570                       | 400                       | 1050                            |
| 3,0                                | 70  | 84                                   | 630                       | 400                       | 1200                            |
| 5,0                                | 73  | 85                                   | 670                       | 440                       | 1350                            |

fósforo livre em produtos para fins alimentícios (15).

#### 4.3.6.5 - Efeito da concentração de FMA na viscosidade

Os amilogramas apresentados nas figuras 20 a 23 e os parâmetros de viscosidade, tabela 17, mostram a influência da concentração do FMA na sua viscosidade.

Através da tabela 17, constatou-se uma diminuição na temperatura de viscosidade máxima dos FMA com baixo D.S. Esses resultados foram atribuídos ao aumento da concentração de FMA, que evidenciou as características amilográficas destes amidos vindo a confirmar o relatado no item de viscosidade máxima (4.3.6.2).

Observou-se que os valores de viscosidade inicial ou máxima (fig. 24 e 25) dos FMA são crescentes com o aumento de suas concentrações e superiores aos do amido não tratado (fig. 26 e tab. 18), enquanto os valores de viscosidade final dos FMA são menores. Entretanto, se utilizados a frio ou submetidos a um leve aquecimento, os FMA apresentam viscosidades muito superiores às do amido não tratado.

#### 4.3.6.6 - Efeito da velocidade de agitação na viscosidade

Com a finalidade de se observar o efeito do trabalho mecânico atribuído pela agitação às suspensões de FMA, foram obtidos amilogramas dos FMA 45-155 a 150 rpm, além da velocidade de 75 rpm normalmente utilizada.

Os amilogramas dos FMA 45-155 obtidos a 150 rpm estão na figura 27 e seus parâmetros de viscosidade são apresentados na tabela 19.

Através das figuras 12 e 27 pode-se notar que a variação da velocidade de agitação de 75 para 150 rpm não afeta o perfil das curvas dos amilogramas dos FMA 45-155, e que os valores de viscosidade das suspensões dos FMA agitadas a 150 rpm são superiores aos das suspensões agitadas a 75 rpm (tab.19). O mesmo foi observado para as suspensões de amido não tratado, submetidas a velocidades de agitação diferentes (fig.28 e tab.20). Tais resultados indi

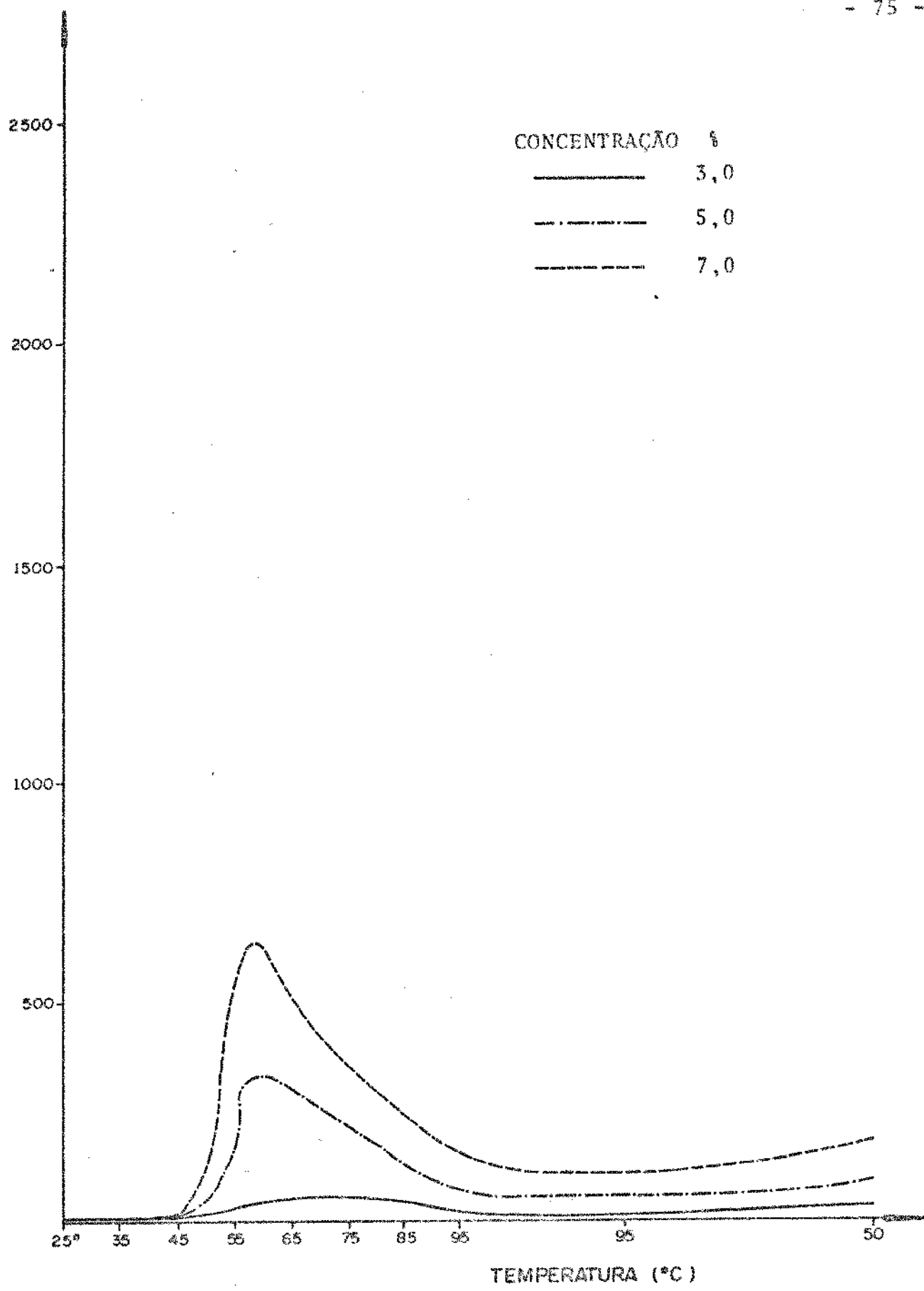


FIGURA 20 - Efeito da concentração das suspensões do FMA 20-155-0.5 nas características dos seus amilogramas.

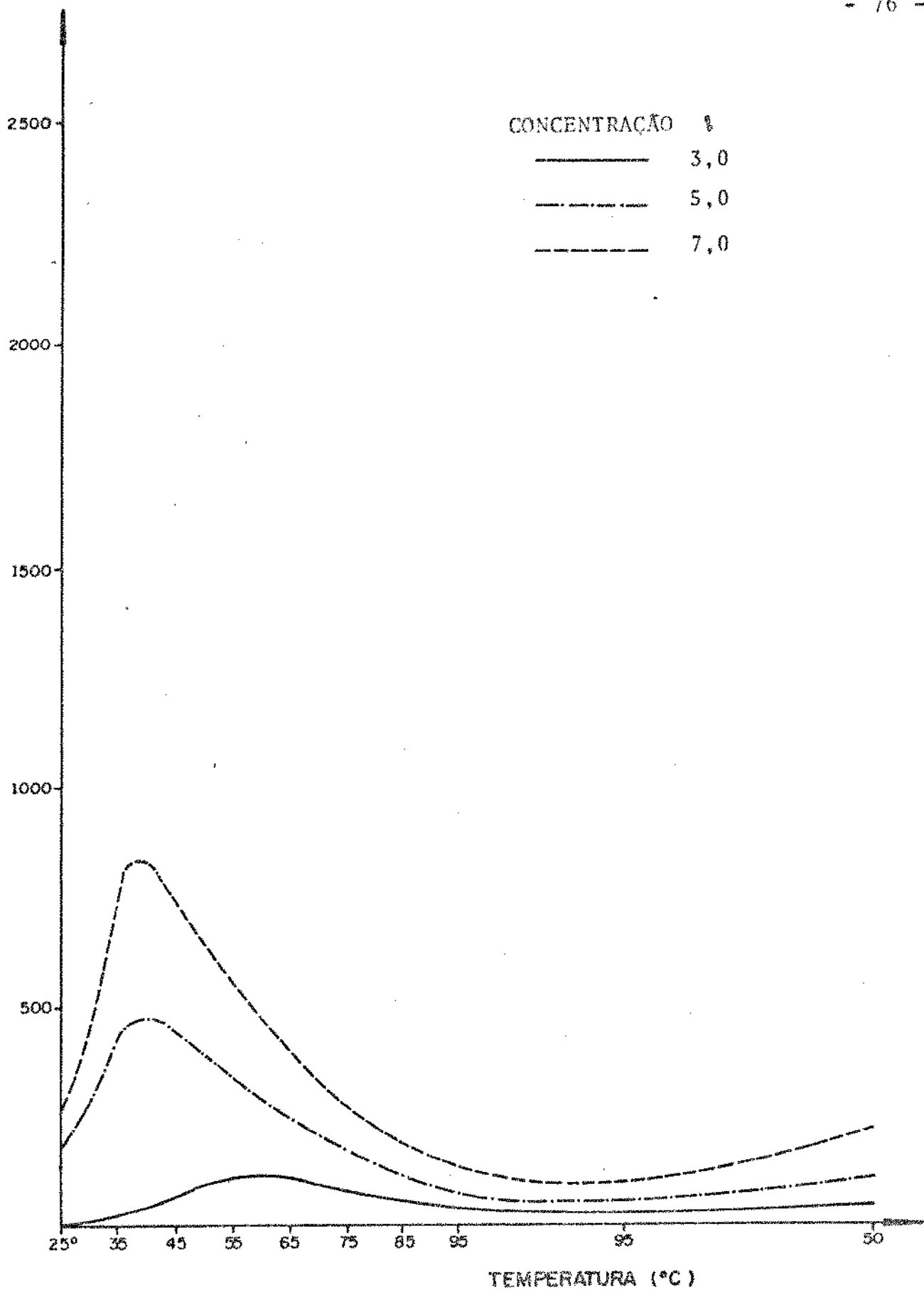


FIGURA 21 - Efeito da concentração de FMA 45-155-0,5 nas características dos seus amilogramas.

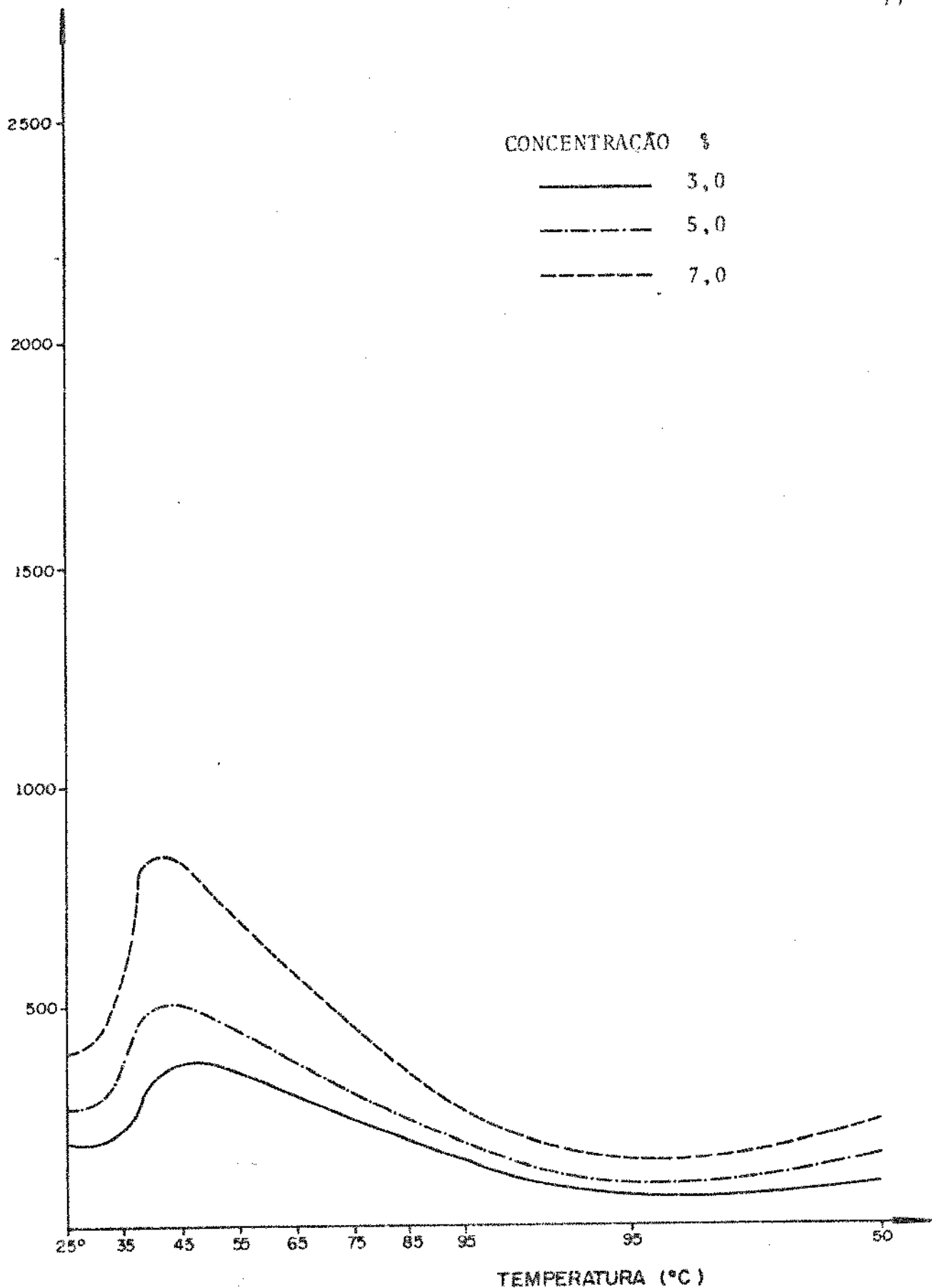


FIGURA 22 - Efeito da concentração das suspensões de FMA 20-170-0,5 nas características dos seus amilogramas.

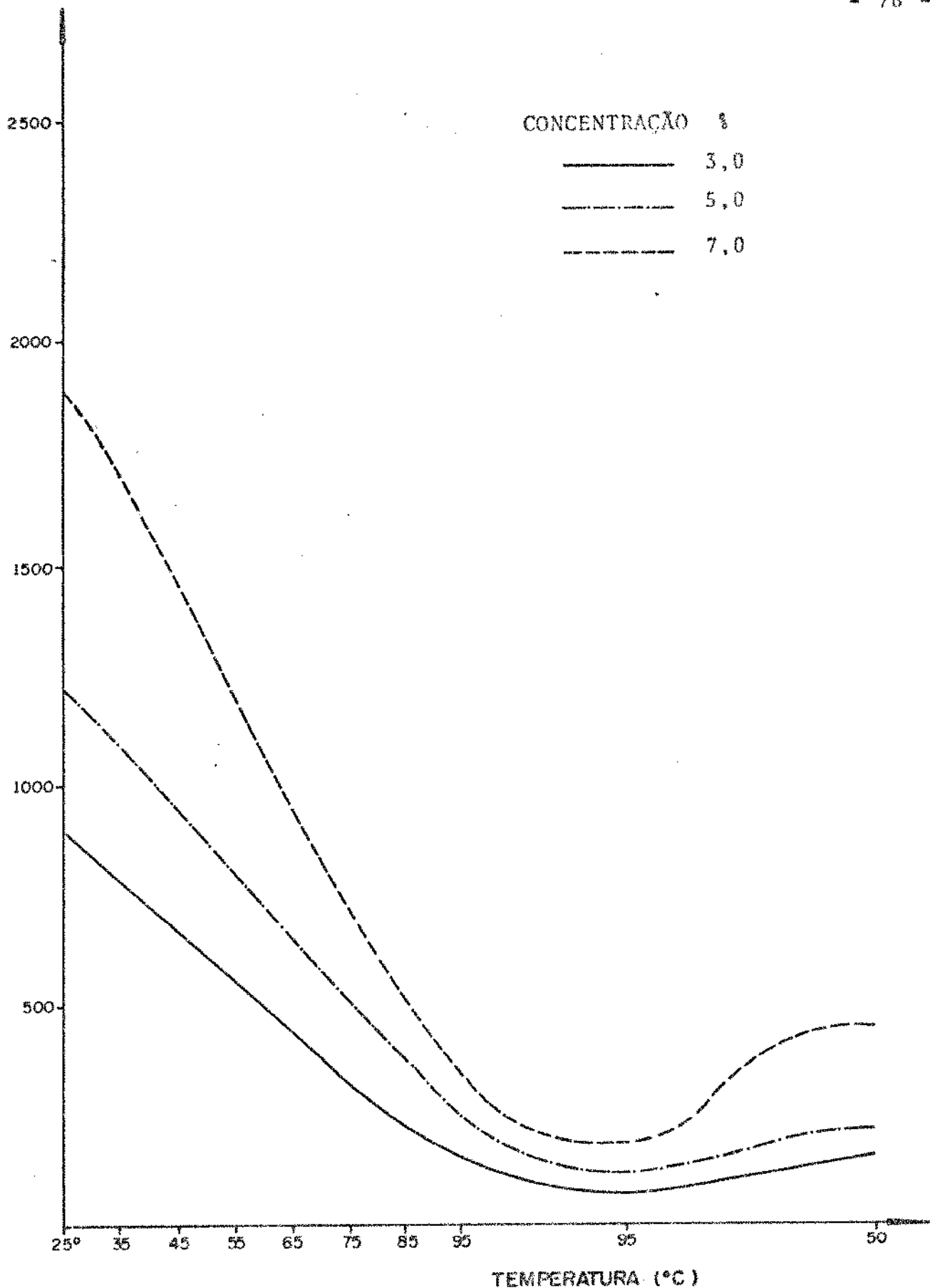


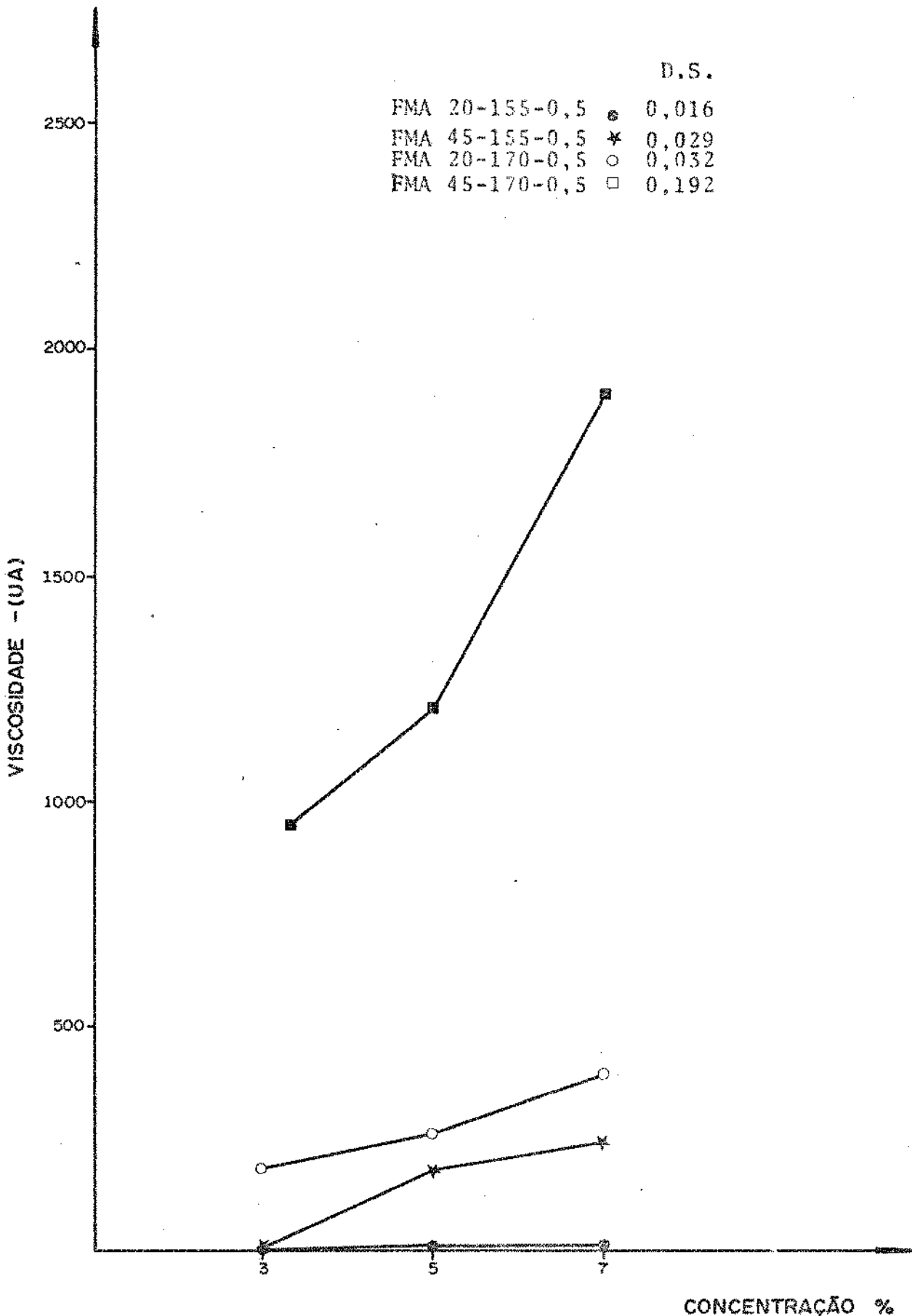
FIGURA 23 - Efeito da concentração das suspensões de FMA 45-170-0,5 nas características dos seus amilogramas.

TABELA 17

Efeito da concentração das suspensões de FMA nas suas características de viscosidade.

| FMA<br>(SIGLA) | D.S.  | CONCENT.<br>DE FMA<br>% | VISCOSID.<br>A 25°C<br>(U.A.) | TEMPERAT.            |                    | VISCOSID.        |                  | VISCOSID.            |  |
|----------------|-------|-------------------------|-------------------------------|----------------------|--------------------|------------------|------------------|----------------------|--|
|                |       |                         |                               | INIC. GELAT.<br>(°C) | VISC. MÁX.<br>(°C) | MÁXIMA<br>(U.A.) | MÍNIMA<br>(U.A.) | FINAL 50°C<br>(U.A.) |  |
| FMA 20-155-0,5 | 0,016 | 3                       | 0                             | 45                   | 77                 | 60               | 20               | 30                   |  |
|                |       | 5                       | 10                            | 45                   | 60                 | 340              | 60               | 100                  |  |
|                |       | 7                       | 10                            | 45                   | 59                 | 640              | 110              | 180                  |  |
| FMA 45-155-0,5 | 0,029 | 3                       | 10                            | 35                   | 60                 | 110              | 20               | 30                   |  |
|                |       | 5                       | 180                           |                      | 40                 | 480              | 60               | 120                  |  |
|                |       | 7                       | 250                           |                      | 39                 | 830              | 100              | 220                  |  |
| FMA 20-170-0,5 | 0,032 | 3                       | 190                           |                      | 45                 | 370              | 70               | 100                  |  |
|                |       | 5                       | 270                           |                      | 42                 | 510              | 100              | 160                  |  |
|                |       | 7                       | 400                           |                      | 40                 | 850              | 140              | 240                  |  |
| FMA 45-170-0,5 | 0,092 | 3                       | 900                           |                      | 25                 |                  | 80               | 160                  |  |
|                |       | 5                       | 1220                          |                      | 25                 |                  | 120              | 220                  |  |
|                |       | 7                       | 1900                          |                      | 25                 |                  | 180              | 450                  |  |





D.S.  
FMA 20-155-0,5 ● 0,016  
FMA 45-155-0,5 \* 0,029  
FMA 20-170-0,5 ○ 0,032  
FMA 45-170-0,5 □ 0,192

FIGURA 24 - Efeito da concentração das suspensões de FMA sobre seus valores de viscosidade inicial.

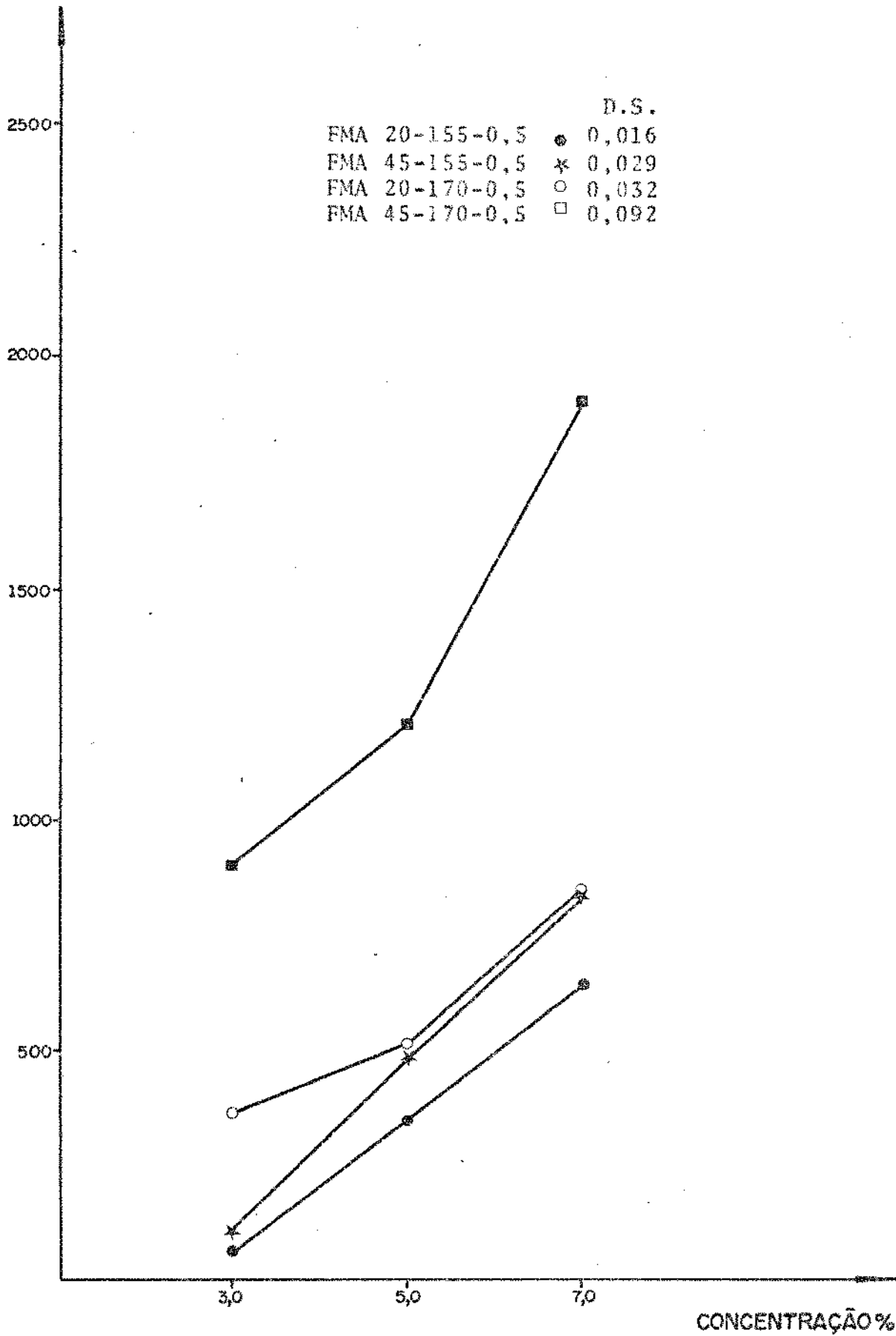


FIGURA 25 - Efeito da concentração das suspensões de FMA sobre seus valores de viscosidade máxima.

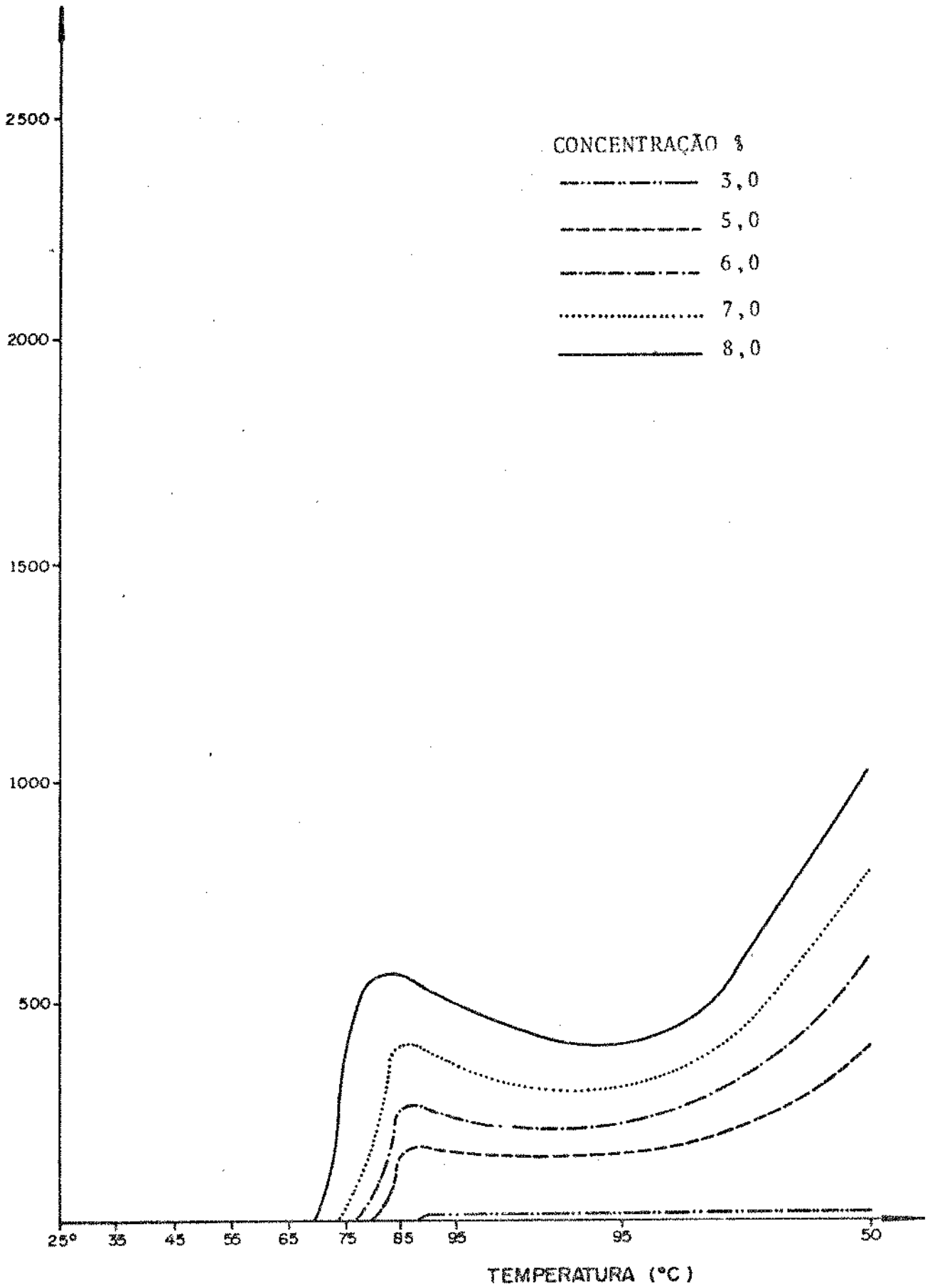


FIGURA 26 - Efeito da concentração de amido não tratado nas características dos seus amilogramas.

TABELA 18

Efeito da concentração das suspensões de amido não tratado nas suas características de viscosidade.

| CONCENTRAÇÃO<br>DE AMIDO<br>% | TEMPERATURA<br>INICIAL DE<br>GELATINIZAÇÃO<br>(°C) | TEMPERATURA<br>DE VISCOSID.<br>MÁXIMA<br>(°C) | VISCOSIDADE      |                  | VISCOSIDADE<br>FINAL A 50°C<br>(U.A.) |
|-------------------------------|--|---|------------------|------------------|---------------------------------------|
|                               |  |   | MÁXIMA<br>(U.A.) | MÍNIMA<br>(U.A.) |                                       |
| 3,0                           | 88   | 90  | 10               | 10               | 20                                    |
| 5,0                           | 80   | 87  | 170              | 150              | 400                                   |
| 6,0                           | 77   | 87  | 270              | 220              | 600                                   |
| 7,0                           | 74   | 74  | 410              | 300              | 800                                   |
| 8,0                           | 70   | 83  | 570              | 400              | 1030                                  |

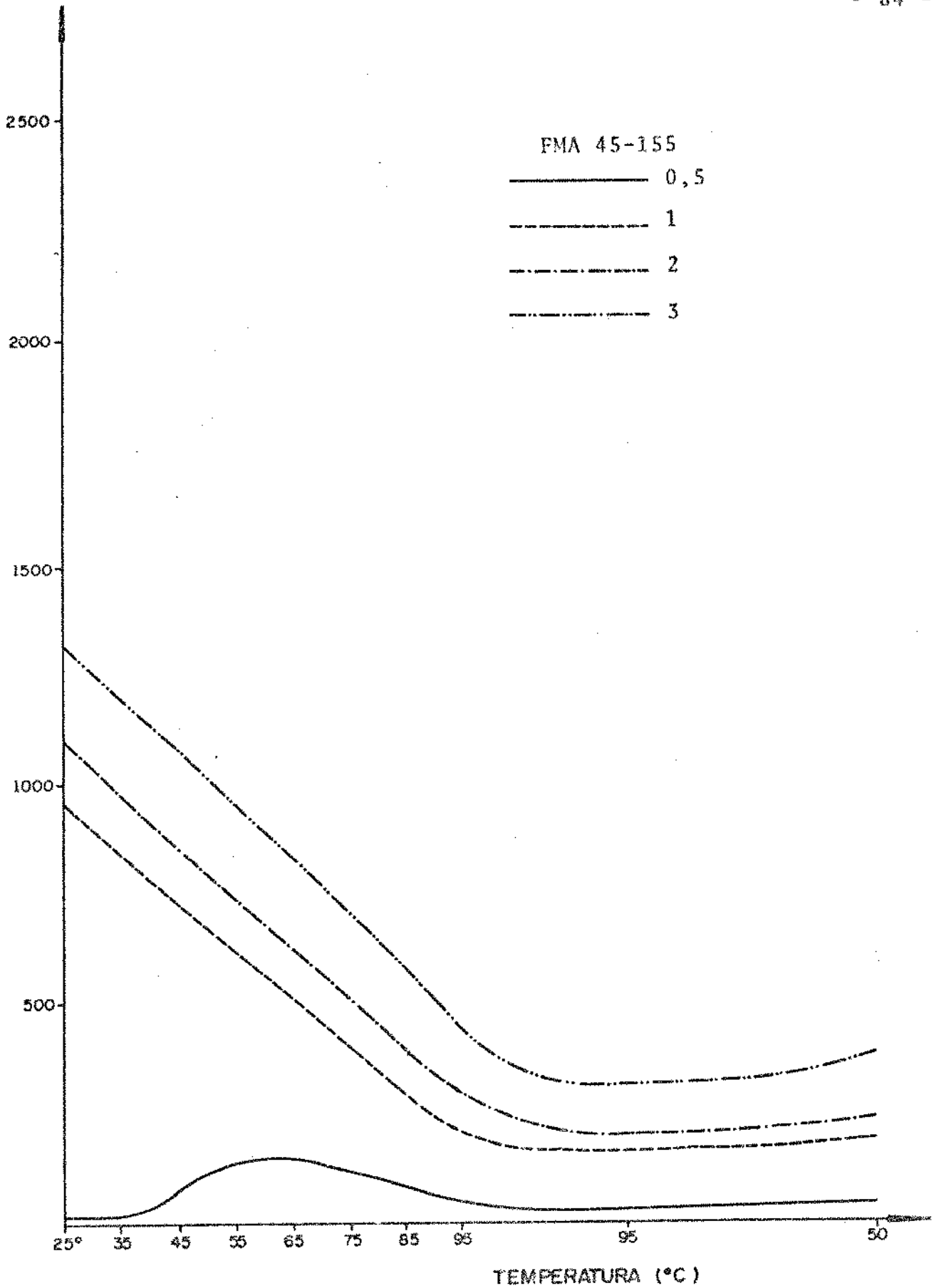


FIGURA 27 - Efeito da velocidade de agitação, a 150 RPM, nas características dos amilogramas das suspensões a 3% dos FMA 45-155.

TABELA 19

Efeito da velocidade de agitação (RPM) sobre as características de viscosidade de suspensões a 3% dos FMA 45-155.

| VELOCIDADE DE AGITAÇÃO (RPM) | TEMPO DE REAÇÃO A 155°C (horas) | VISCOSIDADE           |             | TEMPERATURA DE VISCOS. MÁXIMA (°C) | VISCOSIDADE   |               | VISCOSIDADE         |  |
|------------------------------|---------------------------------|-----------------------|-------------|------------------------------------|---------------|---------------|---------------------|--|
|                              |                                 | INICIAL A 25°C (U.A.) | 25°C (U.A.) |                                    | MÁXIMA (U.A.) | MÍNIMA (U.A.) | FINAL a 50°C (U.A.) |  |
| 75                           | 0,5                             | 10                    | 110         | 60                                 | 20            | 30            |                     |  |
|                              | 1,0                             | 700                   |             | 25                                 | 90            | 130           |                     |  |
|                              | 2,0                             | 830                   |             | 25                                 | 110           | 150           |                     |  |
|                              | 3,0                             | 960                   |             | 25                                 | 220           | 260           |                     |  |
| 150                          | 0,5                             | 20                    | 150         | 60                                 | 30            | 50            |                     |  |
|                              | 1,0                             | 940                   |             | 25                                 | 170           | 200           |                     |  |
|                              | 2,0                             | 1090                  |             | 25                                 | 200           | 240           |                     |  |
|                              | 3,0                             | 1300                  |             | 25                                 | 310           | 390           |                     |  |

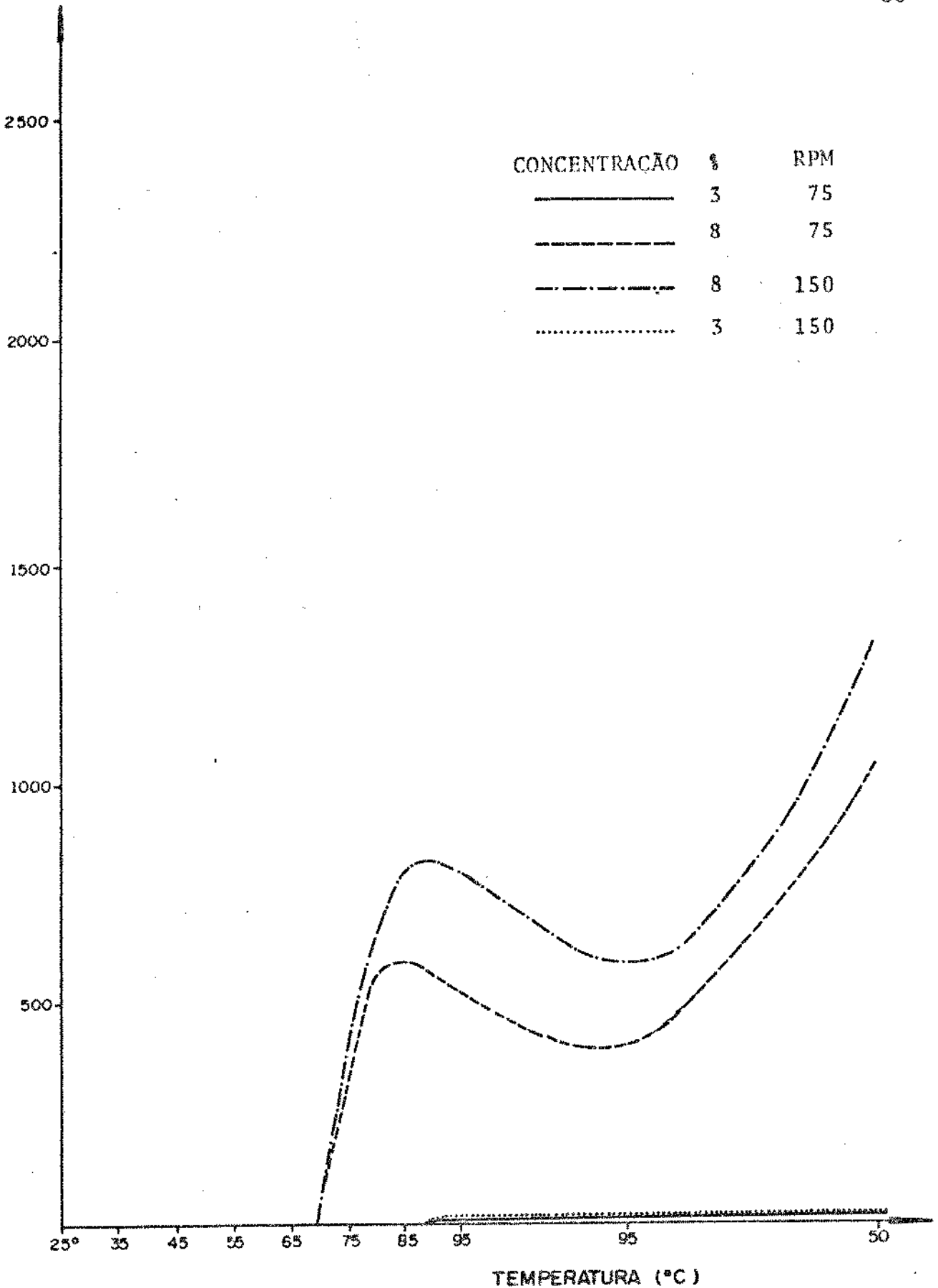


FIGURA 28 - Efeito da velocidade de agitação, a 75 e a 150 RPM, nas características dos amilogramas das suspensões a 3% e 8%, de amido não tratado.

TABELA 20

Efeito da velocidade de agitação (RPM) sobre as características de viscosidade de suspensões a 3% e a 8% de amido não tratado.

| VELOCIDADE DE AGITAÇÃO (RPM) | CONCENTRAÇÃO DE AMIDO (%) | TEMPERATURA INICIAL DE GELATINIZAÇÃO (°C) | TEMPERATURA DE VISCOS. MÁXIMA (°C) | VISCOSIDADE MÁXIMA (U.A.) | VISCOSIDADE MÍNIMA (U.A.) | VISCOSIDADE FINAL A 50°C (U.A.) |
|------------------------------|---------------------------|---|------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| 75                           | 3,0                       | 80  | 90                                 | 10                        | 10                        | 20                              |
|                              | 8,0                       | 70  | 83                                 | 570                       | 400                       | 1030                            |
| 150                          | 3,0                       | 88  | 90                                 | 20                        | 20                        | 20                              |
|                              | 8,0                       | 70  | 88                                 | 820                       | 580                       | 1300                            |



cam que, da mesma forma que o amido não tratado, o FMA não tem a sua viscosidade diminuída pelo trabalho mecânico da agitação até 150 rpm.

#### 4.4 - Efeito de ingredientes

Um grande número de derivados de amido produzidos comercialmente são consumidos por indústrias de alimento e apresentam características que os tornam adequados para cada tipo determinado de produto.

Vários trabalhos publicados relatam o comportamento de amido em alguns sistemas de alimentos e em sistemas-modelo contendo diferentes tipos de ingredientes (2, 5, 12 e 36). Entretanto, pouco se sabe sobre o comportamento de FMA na presença de ingredientes comuns em sistemas de alimentos, como também não se tem uma associação destes efeitos com os graus de substituição do FMA.

Com a finalidade de preencher esta lacuna, foram determinadas as características amilográficas dos FMA que apresentassem graus alto, médio e baixo de substituição (D.S. - tab. 21) em presença de ingredientes comuns em alimentos como sacarose e cloreto de sódio.

As quantidades de ingredientes utilizadas neste estudo foram escolhidas de forma que cobrissem uma faixa de concentração normalmente encontrada em alimentos. O efeito da concentração hidrogeniônica também foi investigado, dentro de uma faixa de pH que incluísse pH encontrados nos alimentos.

TABELA 21

D.S. dos FMA utilizados no estudo do efeito de ingredientes

| FMA<br>(sigla) | GRAUS DE SUBSTITUIÇÃO |       |
|----------------|-----------------------|-------|
|                | características       | D.S.  |
| FMA 20-155-2   | baixo                 | 0,055 |
| 45-155-3       | médio                 | 0,113 |
| 45-170-2       | alto                  | 0,147 |

#### 4.4.1 - Efeito de sacarose

Os resultados do efeito da adição de sacarose nas características dos amilogramas são apresentados nas figuras 29 a 32 e seus parâmetros de viscosidade na tabela 22.

O efeito de sacarose nas características de viscosidade do amido de milho (fig. 29) é conhecido como sendo o de aumentar a temperatura de pasta, o pico de viscosidade e a viscosidade final dos amilogramas. Esse efeito é atribuído à proteção do grânulo pela sacarose porque compete pela água do sistema (12).

Da mesma forma que o amido de milho, o FMA com baixo D.S. teve seu entumescimento retardado durante o aquecimento na presença de sacarose (fig. 30). Na concentração de 55% (P/V) de açúcar, sua viscosidade inicial reduziu-se a zero. A viscosidade final, no entanto, aumentou proporcionalmente ao teor de sacarose, embora tenha havido uma diminuição na viscosidade máxima comparada ao controle sem sacarose.

Os FMA com médio (fig. 31) e alto (fig. 32) D.S. conservaram na presença de sacarose a propriedade de se entumescerem a frio, sendo seus valores de viscosidade inicial crescentes com o aumento do teor de sacarose, com exceção do FMA com alto D.S., que na presença de 55% de sacarose teve sua viscosidade inicial reduzida em relação a 40% de sacarose. A viscosidade final, tanto do FMA com médio D.S. como do FMA com alto D.S., foi sempre crescente com o aumento da concentração de sacarose.

Os amilogramas dos FMA com médio e alto D.S. só apresentaram pico de viscosidade máxima quando obtidos na presença de 55% de sacarose (tab. 22).

As suspensões utilizadas para obtenção dos amilogramas (fig. 33 e tab. 23) se tornaram mais translúcidas com o aumento do teor de sacarose, característica esta que não favoreceu as suspensões de amido não tratado.

Com base nos resultados apresentados, pode-se afirmar que os FMA de médio e alto D.S. são próprios para a utilização na presença de sacarose, quando se desejam suspensões com alta viscosidade a frio.

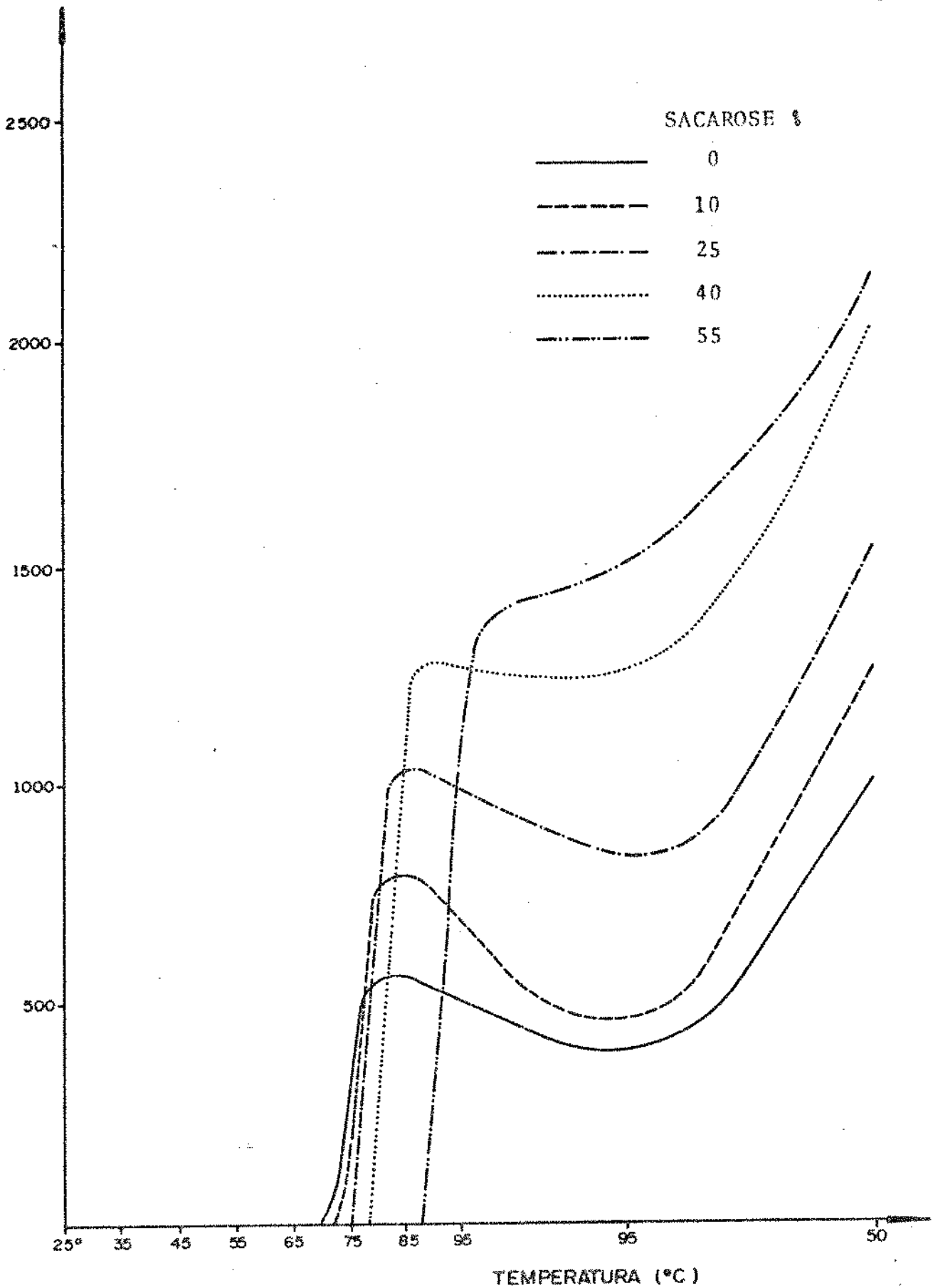


FIGURA 29 - Efeito da concentração de sacarose nas características dos amilogramas das suspensões a 8,0% de amido não tratado.

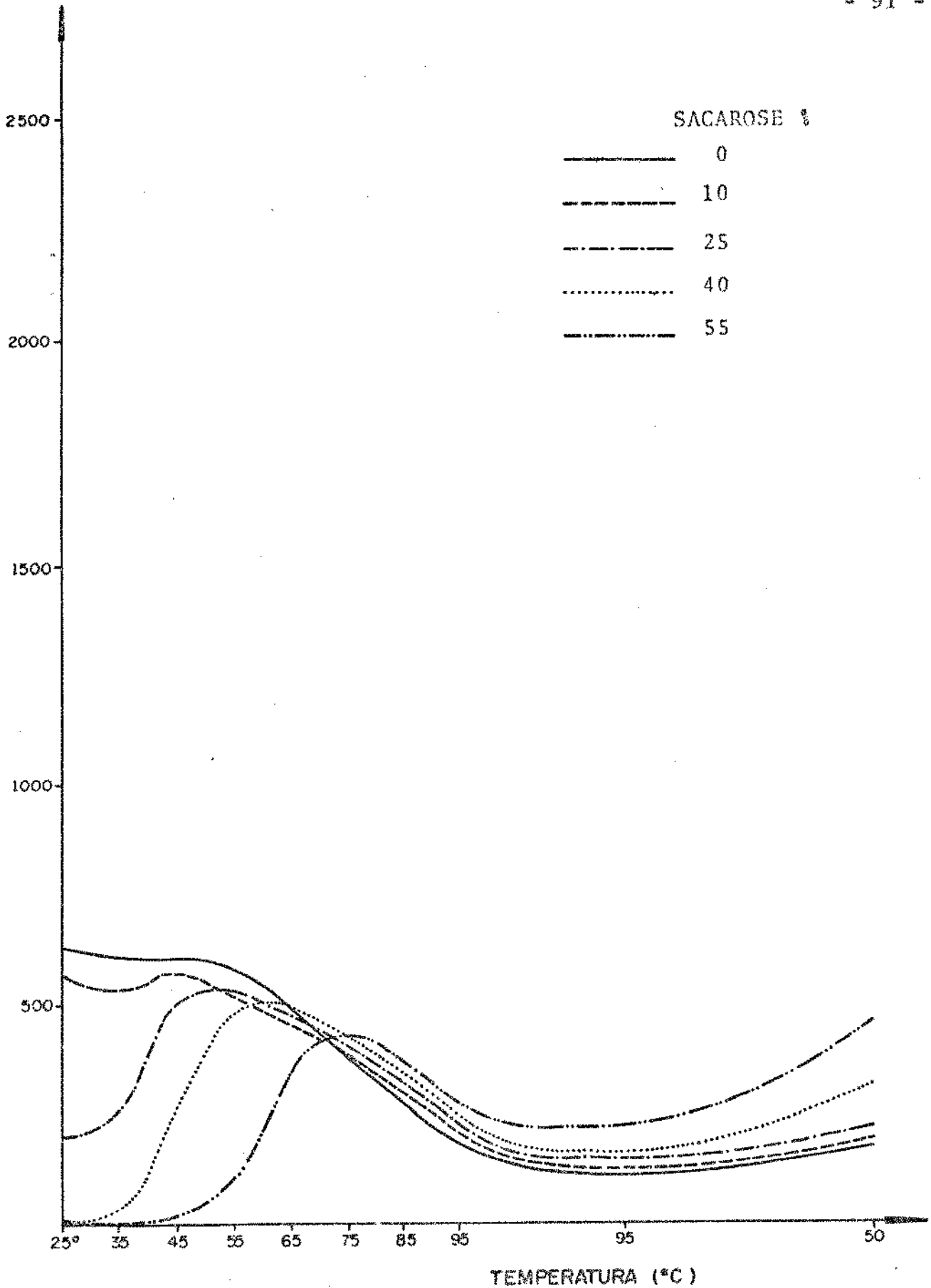


FIGURA 30 - Efeito da concentração de sacarose nas características dos amilogramas das suspensões a 3% de FMA com D.S. de 0,055.

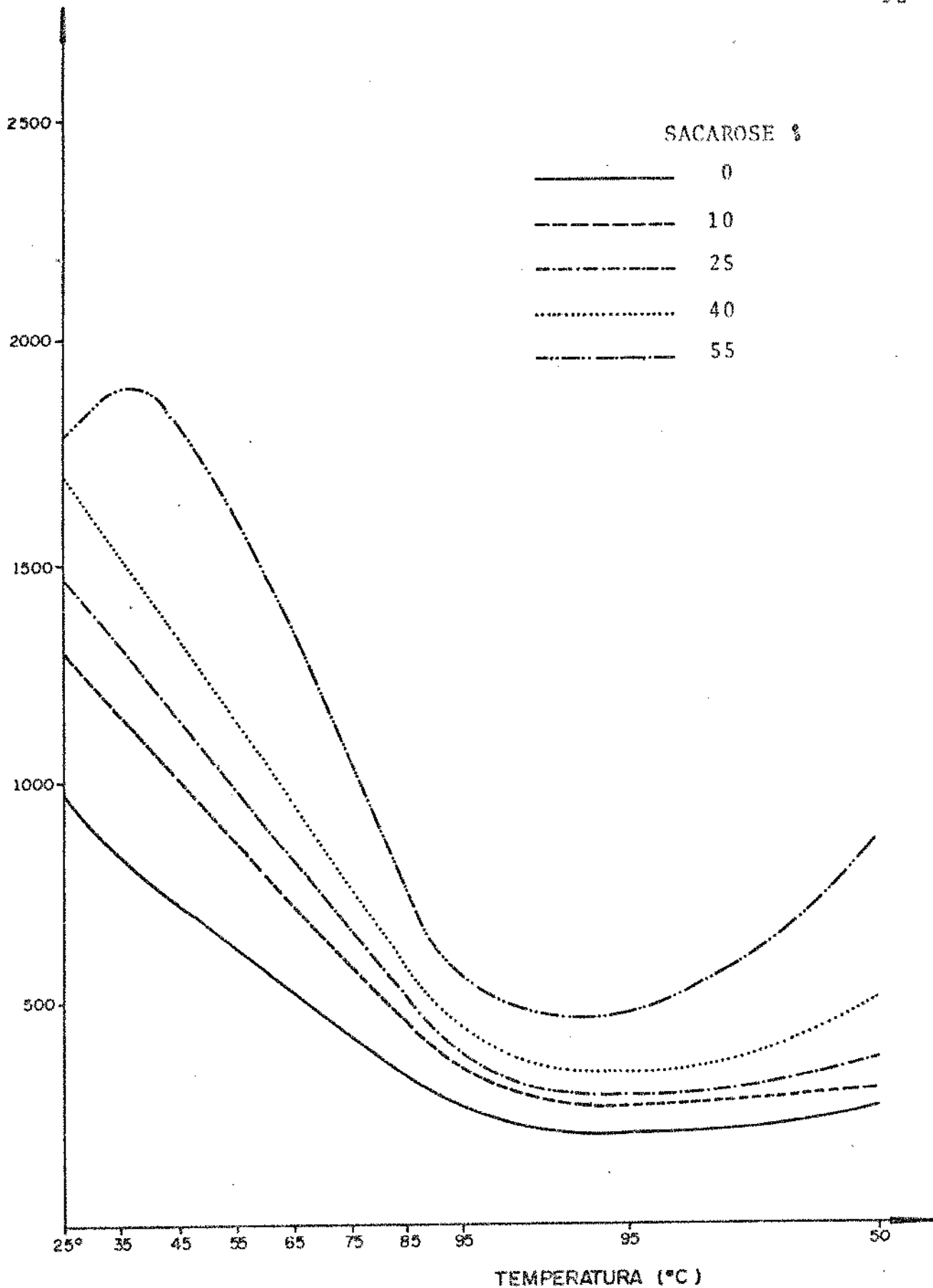


FIGURA 31 - Efeito da concentração de sacarose nas características dos amilogramas das suspensões a 3% com D.S. de 0,113.

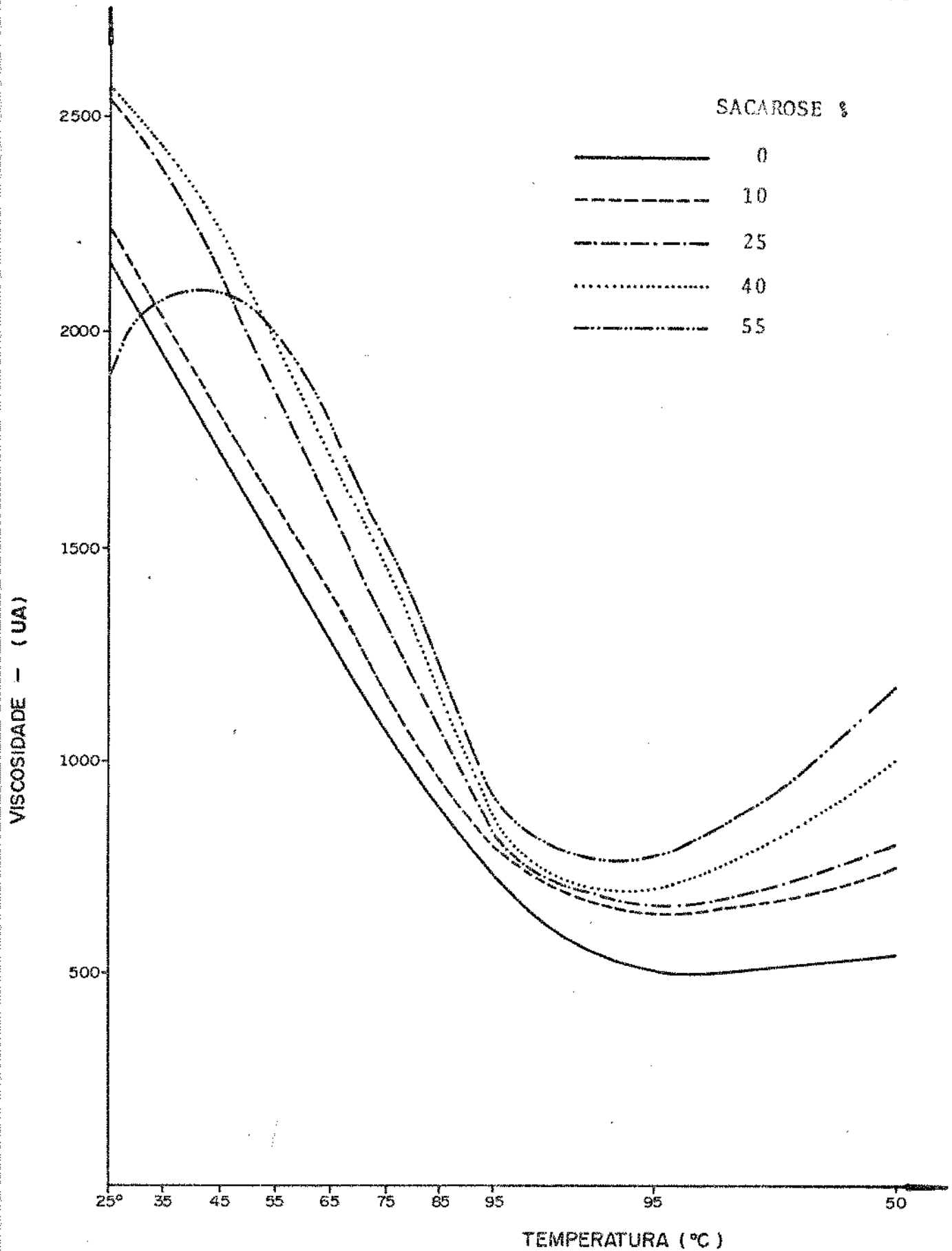


FIGURA 32 - Efeito da concentração de sacarose nas características dos amilogramas das suspensões a 3% de FMA com D.S. de 0,147.

TABELA 22

Efeito da concentração de sacarose nas características de viscosidade das suspensões a 3% de FMA.

| FMA<br>(D.S.)  | CONC.<br>SACAROSE<br>(%) | VISCOS.<br>a 25°C<br>(U.A.) | TEMP.<br>Visc.max.<br>(°C) | VISCOS.<br>máxima<br>(U.A.) | VISCOS. <sup>b</sup><br>mínima<br>(U.A.) | VISCOS.<br>final 50°C<br>(U.A.) |
|----------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|--|---------------------------------|
| 0,055          | 0                        | 630                         | 25                         |                             | 120                                      | 180                             |
|                | 10                       | 570                         | 44                         | 570                         | 120                                      | 190                             |
|                | 25                       | 200                         | 50                         | 540                         | 150                                      | 230                             |
|                | 40                       | 20                          | 34 <sup>a</sup> -61        | 500                         | 180                                      | 320                             |
|                | 55                       | 0                           | 43 <sup>a</sup> -74        | 430                         | 230                                      | 460                             |
| 0,113          | 0                        | 960                         | 25                         |                             | 220                                      | 260                             |
|                | 10                       | 1300                        | 25                         |                             | 280                                      | 310                             |
|                | 25                       | 1470                        | 25                         |                             | 300                                      | 380                             |
|                | 40                       | 1700                        | 25                         |                             | 350                                      | 520                             |
|                | 55                       | 1800                        | 42                         | 1900                        | 480                                      | 860                             |
| 0,147          | 0                        | 2150                        | 25                         |                             | 500                                      | 550                             |
|                | 10                       | 2230                        | 25                         |                             | 650                                      | 750                             |
|                | 25                       | 2500                        | 25                         |                             | 670                                      | 800                             |
|                | 40                       | 2540                        | 25                         |                             | 700                                      | 1000                            |
|                | 55                       | 1900                        | 40                         | 2100                        | 770                                      | 1180                            |
| 0 <sup>c</sup> | 0                        | 0                           | 70 <sup>a</sup> -83        | 570                         | 400                                      | 1030                            |
|                | 10                       | 0                           | 73 <sup>a</sup> -84        | 800                         | 460                                      | 1270                            |
|                | 25                       | 0                           | 75 <sup>a</sup> -85        | 1030                        | 830                                      | 1540                            |
|                | 40                       | 0                           | 79 <sup>a</sup> -92        | 1280                        | 1260                                     | 2040                            |
|                | 55                       | 0                           | 88 <sup>a</sup> -95        | 1400 <sup>d</sup>           |  | 2140                            |

a - Temperatura inicial de gelatinização

b - Viscosidade mínima a temperatura constante

c - 8,0% de amido não tratado

d - Sem ponto de inflexão definido

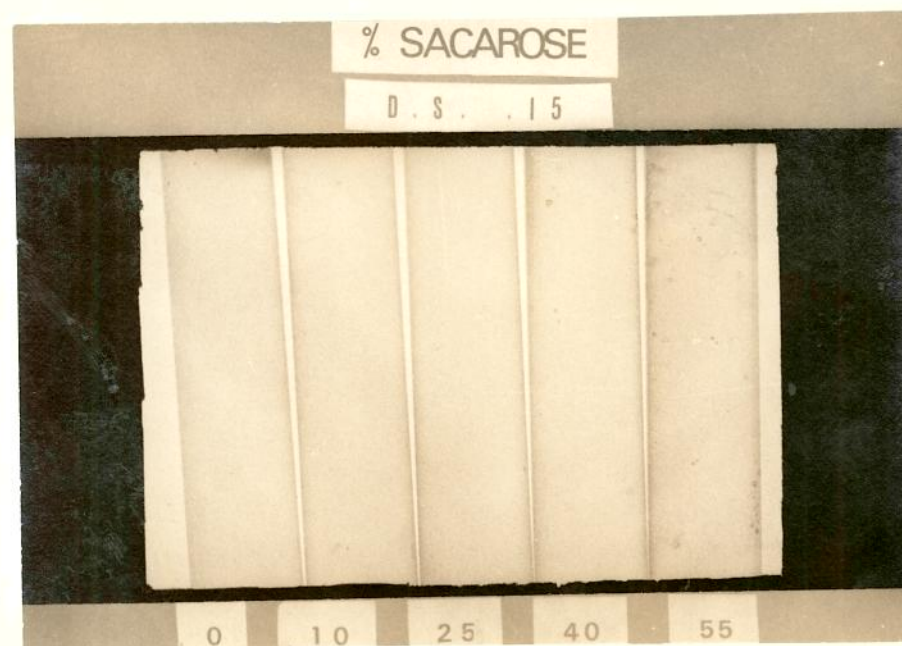
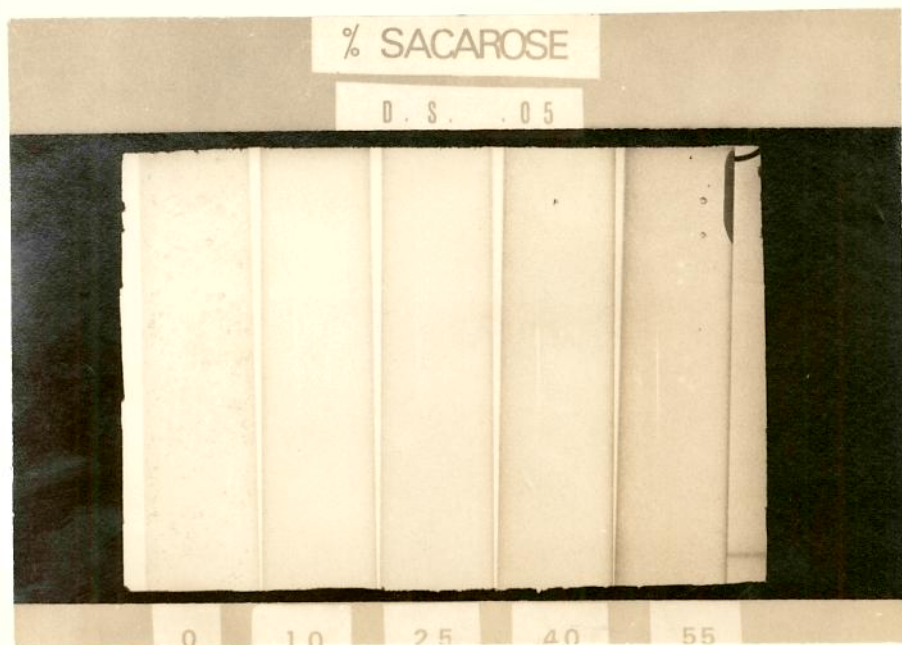


FIGURA 33 - Efeito da concentração de sacarose sobre a transparência de suspensões de FMA com baixo, médio e alto D.S.



TABELA 23

Percentagem de transmitância relativa, a 660 nm, das suspensões a 3% de FMA com diferentes concentrações de sacarose

| FMA<br>D.S. | CONCENTRAÇÃO SACAROSE<br>% | TRANSMITÂNCIA<br>% |
|-------------|----------------------------|--------------------|
| 0,055       | 0                          | 17,90              |
|             | 10                         | 27,92              |
|             | 25                         | 36,64              |
|             | 40                         | 40,36              |
|             | 55                         | 43,35              |
| 0,113       | 0                          | 51,28              |
|             | 10                         | 52,96              |
|             | 25                         | 55,34              |
|             | 40                         | 56,49              |
|             | 55                         | 57,49              |
| 0,147       | 0                          | 20,29              |
|             | 10                         | 20,89              |
|             | 25                         | 25,52              |
|             | 40                         | 33,11              |
|             | 55                         | 39,62              |

O aparelho utilizado não detectou a transmitância das pastas de 8,0% de amido não tratado

Todos os FMA, independentemente do seu D.S., são adequados para utilização em produtos contendo sacarose e que são submetidos a aquecimento, uma vez que este açúcar aumenta a resistência dos FMA durante o tratamento térmico.

#### 4.4.2 - Cloreto de sódio

Os resultados do efeito de NaCl nas características dos amilogramas dos FMA são apresentados na figura 34 e seus parâmetros de viscosidade na tabela 24.

O efeito de presença de cloreto de sódio na gelatinização do amido de trigo é relatado na literatura (12, 36, 57) como sendo o de aumentar a temperatura na qual há o entumescimento do amido com água, propriedade esta que se verifica somente para determinadas concentrações de sal.

Quanto ao amido de milho, os resultados obtidos neste estudo mostram haver um aumento na sua temperatura de gelatinização e nas demais características de viscosidade quando na presença de concentrações de cloreto de sódio de até 3,0% (P/V) (fig. 35).

O efeito do cloreto de sódio em amido de batata foi estudado por Nutting (50), que atribuiu à presença do sal a diminuição da repulsão dos grupos fosfato esterificados no amido, causando uma diminuição de sua viscosidade. Outros autores confirmaram estes dados em fosfato monoésteres de amilose e amilopectina (64, 67).

No presente estudo foram utilizadas concentrações 0,5 , 1 e 3% de cloreto de sódio (P/V) e em todas elas houve uma redução a praticamente zero de todas as características de viscosidade das suspensões a 3% de fosfato monoéster de amido com baixo, médio e alto D.S. (tab. 24).

Foi ainda constatado ao microscópio que ao se adicionar cloreto de sódio a uma suspensão de FMA os grânulos entumescidos se contraem, o que confirma o encontrado por Nutting (50).

As suspensões utilizadas para obtenção dos amilogramas foram fotografadas e examinadas quanto à transparência. Observou-se

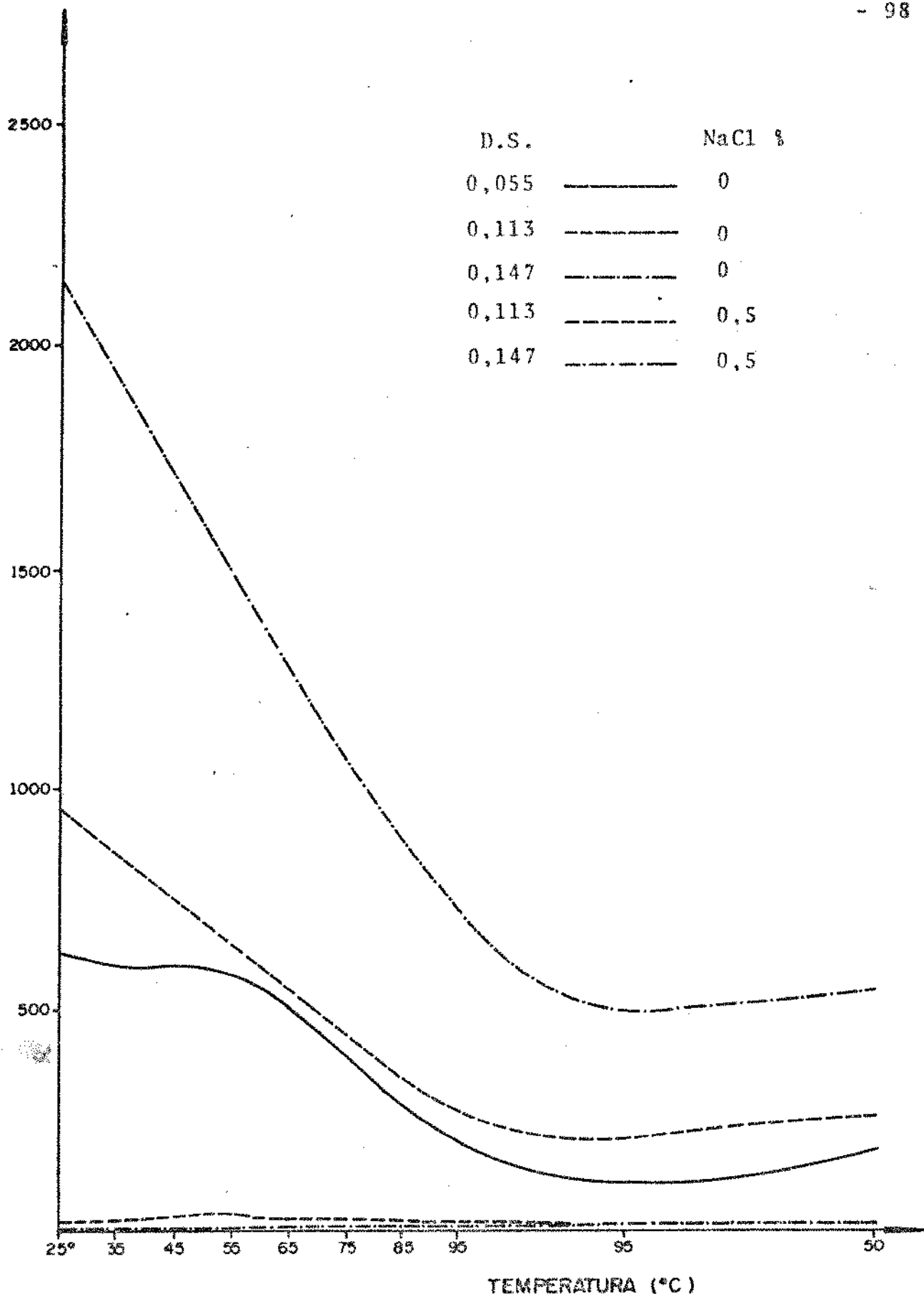


FIGURA 34 - Efeito da concentração de cloreto de sódio nas características dos amilogramas das suspensões a 3% de FMA.

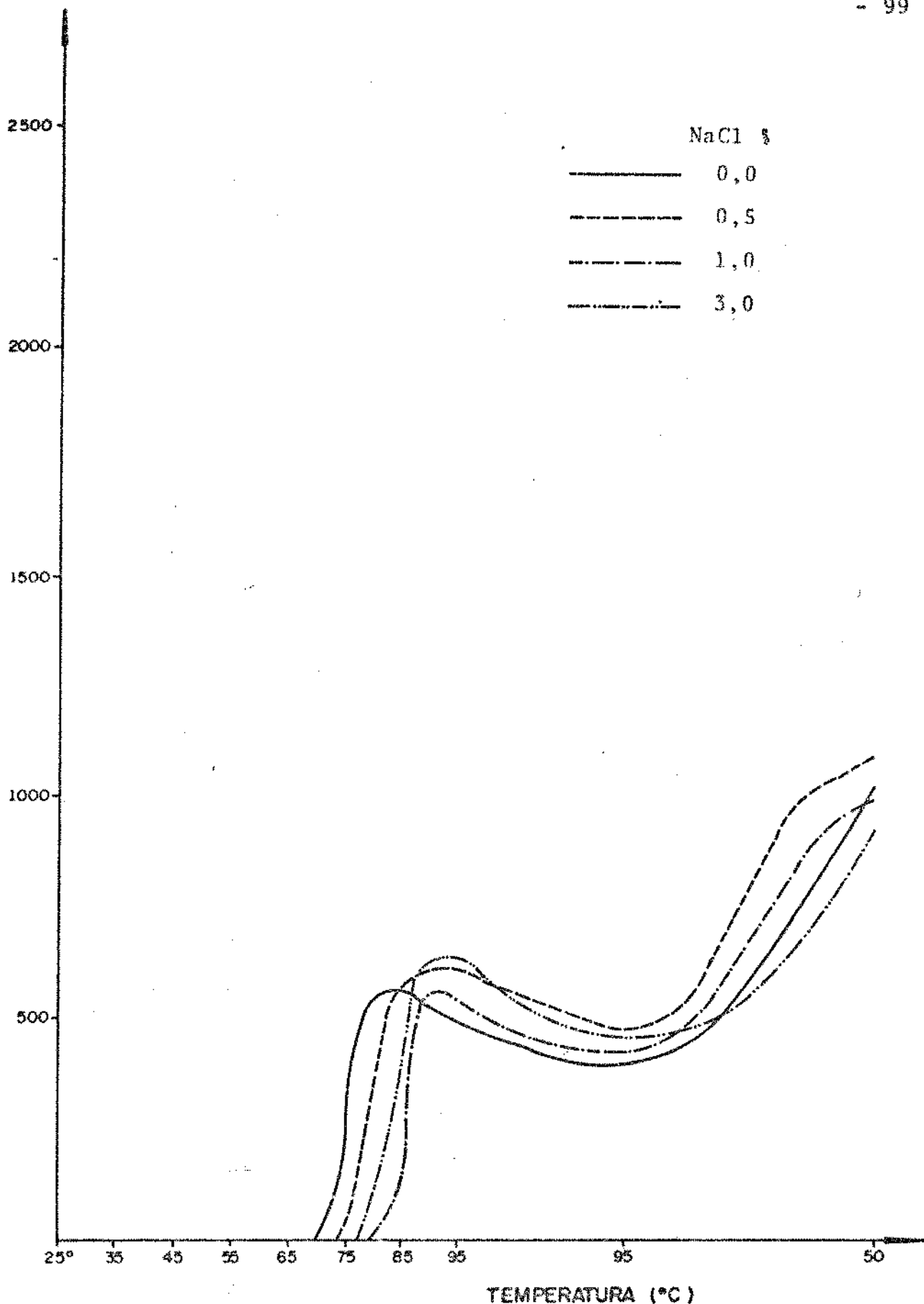


FIGURA 35 - Efeito da concentração de cloreto de sódio nas características dos amilogramas das suspensões a 8,0% de amido não tratado.

TABELA 24

Efeito da concentração de cloreto de sódio nas características de viscosidade das suspensões a 3% de FMA.

| FMA<br>(D.S.)  | CONC.<br>NaCl<br>(%) | VISCOS.<br>a 25°C<br>(U.A.) | TEMP.<br>Visc.máx.<br>(°C) | VISCOS.<br>máxima<br>(U.A.) | VISCOS. <sup>b</sup><br>mínima<br>(U.A.) | VISCOS.<br>final 50°C<br>(U.A.) |
|----------------|----------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|--|---------------------------------|
| 0,055          | 0                    | 630                         | 25                         |                             | 120                                      | 180                             |
|                | 0,5 <sup>d</sup>     |                             |                            |                             |  |                                 |
|                | 1,0                  |                             |                            |                             |  |                                 |
|                | 3,0                  |                             |                            |                             |  |                                 |
| 0,113          | 0                    | 960                         | 25                         |                             | 220                                      | 260                             |
|                | 0,5                  | 20                          | 52                         | 40                          | 10                                       | 20                              |
|                | 1,0 <sup>d</sup>     |                             |                            |                             |  |                                 |
|                | 3,0                  |                             |                            |                             |  |                                 |
| 0,147          | 0                    | 2150                        | 25                         |                             | 500                                      | 550                             |
|                | 0,5                  | 10                          |                            |                             | 110                                      | 20                              |
|                | 1,0 <sup>d</sup>     |                             |                            |                             |  |                                 |
|                | 3,0                  |                             |                            |                             |  |                                 |
| 0 <sup>c</sup> | 0                    | 0                           | 70 <sup>a</sup> -83        | 570                         | 400                                      | 1030                            |
|                | 0,5                  | 0                           | 74 <sup>a</sup> -86        | 620                         | 470                                      | 1100                            |
|                | 1,0                  | 0                           | 79 <sup>a</sup> -90        | 570                         | 430                                      | 1000                            |
|                | 3,0                  | 0                           | 77 <sup>a</sup> -88        | 640                         | 450                                      | 920                             |

a - Temperatura inicial de gelatinização

b - Viscosidade mínima a temperatura constante

c - 8,0% de amido não tratado

d - concentrações a partir das quais os FMA não apresentaram viscosidade

que estas suspensões sedimentavam e que se tornavam leitosas (fig. 36).

Os dados apresentados mostram que FMA não é próprio para utilização em alimentos na presença de cloreto de sódio, quando se deseja alta viscosidade e transparência no produto.

#### 4.4.3 - Efeito do pH

Os amilogramas do amido de milho não tratado e dos FMA com baixo, médio e alto D.S., obtidos em pH alcalino, estão nas figuras 37 a 40 e os obtidos em pH ácido nas figuras 42 a 45. Os parâmetros de viscosidade de todos amilogramas estão na tabela 25.

##### 4.4.3.1 - pH alcalino

Através dos amilogramas das suspensões de FMA preparadas em meio alcalino (fig. 37, 38 e 39) pode-se observar que todas as características de viscosidade dos FMA foram diminuídas com o aumento do pH de 7,0 a 9,5. Este resultado não era esperado, visto que a literatura afirma que ésteres de fosfato são estáveis em pH alcalino (64) e que uma suspensão de amido de batata atinge sua máxima viscosidade a pH 8,5, onde haveria a máxima dissociação dos grupos fosfato esterificados, portanto maior repulsão e conseqüentemente maior viscosidade (50).

O comportamento apresentado pelo FMA foi semelhante ao encontrado para o amido não tratado (fig. 36), se considerarmos que em ambos os casos houve uma diminuição das características de viscosidade com o aumento do pH de 7,5 para 9,5. Entretanto, os valores absolutos de viscosidade mínima e máxima do amido não tratado, obtidos em meio alcalino, foram maiores do que a pH 7,0, embora seus valores de viscosidade final fossem sempre decrescentes (fig. 40).

A transparência das suspensões de FMA obtidas em meio alcalino (fig. 41 e tab. 26) foi crescente com o aumento do pH de 7,5 a 9,5, embora os valores de transmitância dos FMA com médio e alto D.S., a pH 7,5, tenham sido menores que a pH 7,0.

Esses dados mostram que os FMA podem ser utilizados na prepara-

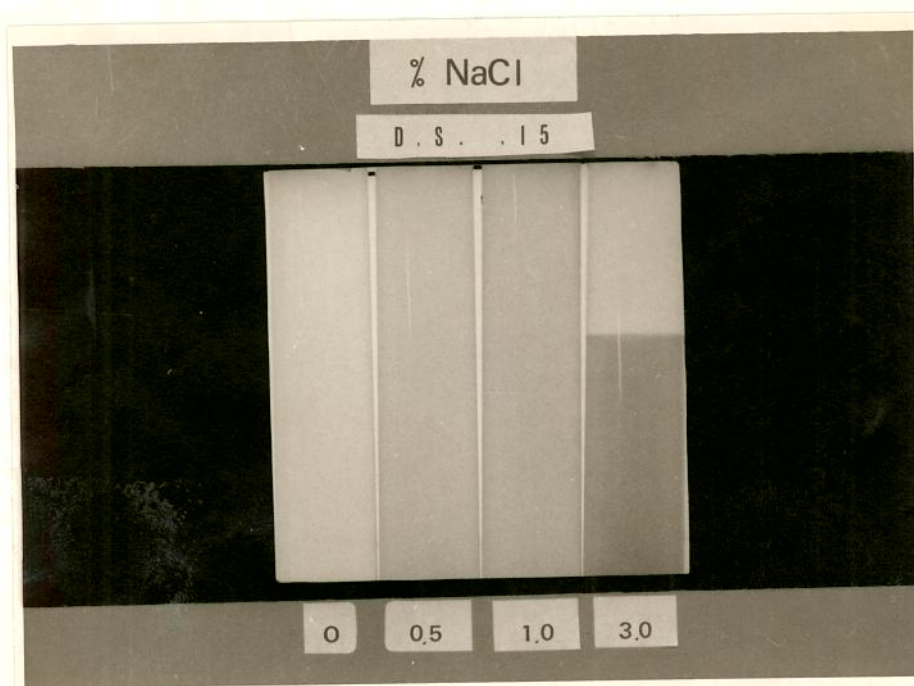
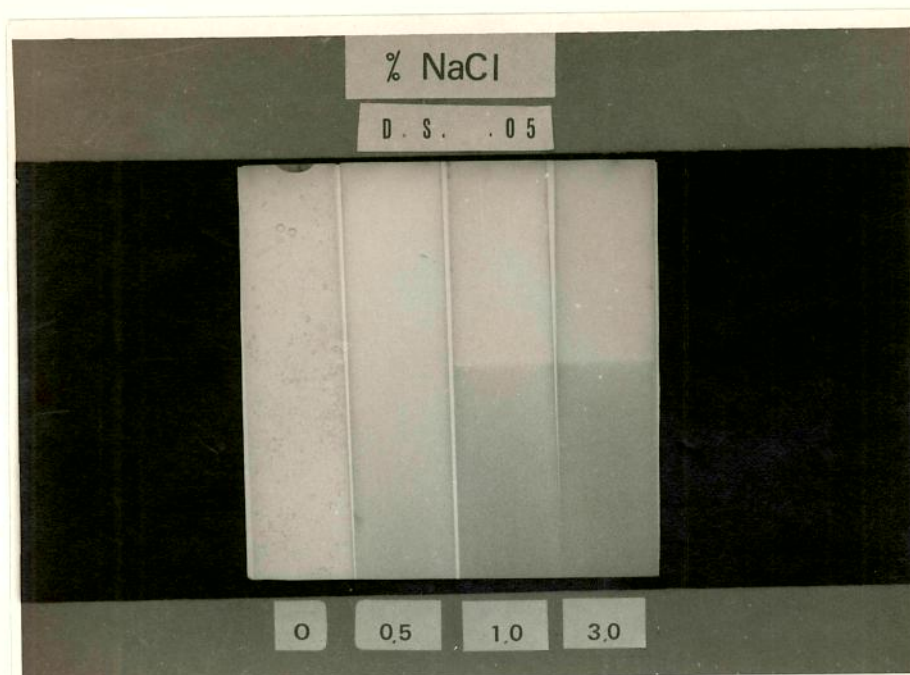


FIGURA 36 - Efeito da concentração de cloreto de sódio sobre a transparência de suspensões de FMA com baixo e alto D.S.

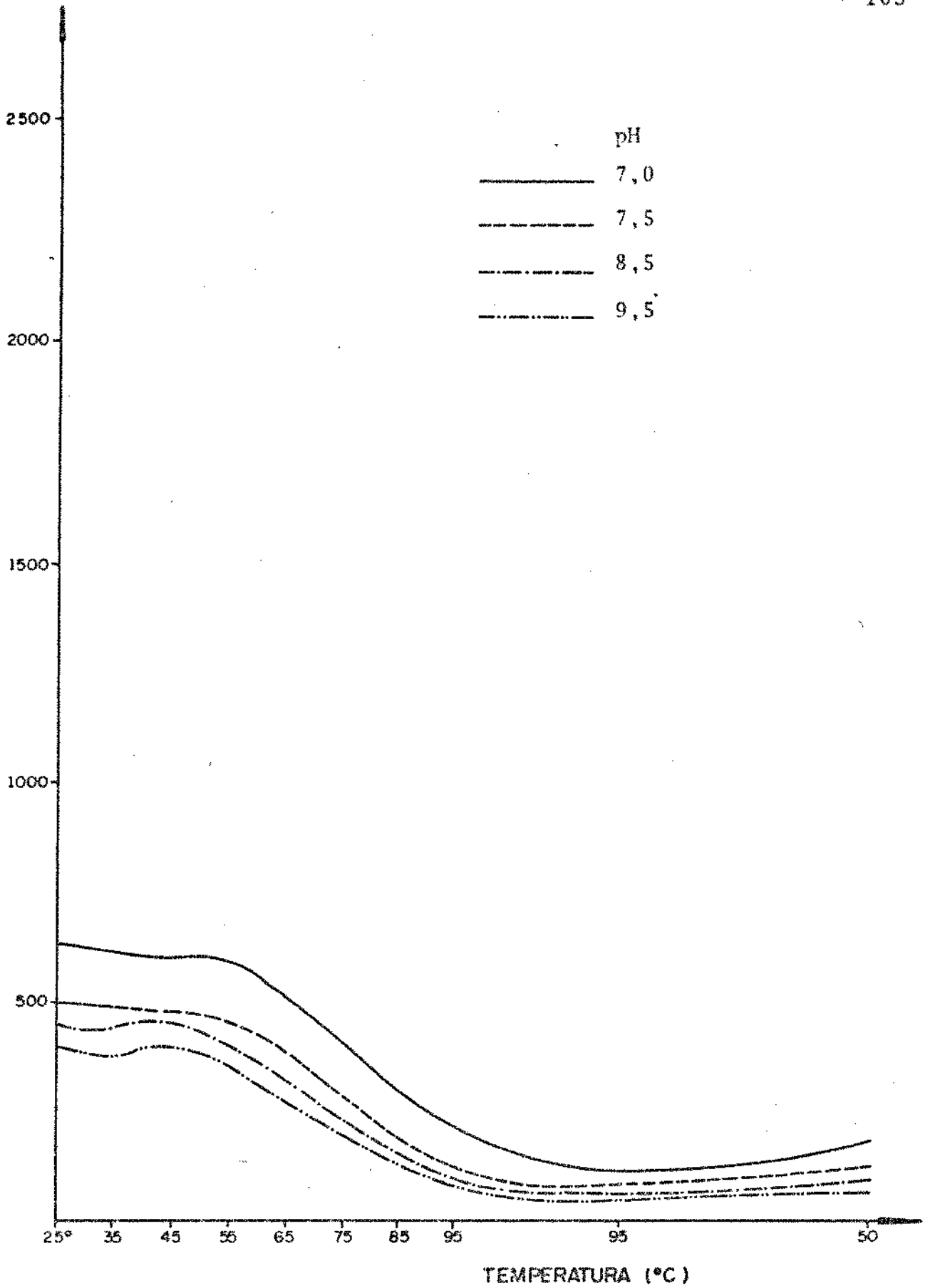


FIGURA 37 - Efeito do pH nas características dos amilogramas das suspensões a 3% de FMA com D.S. de 0,055.



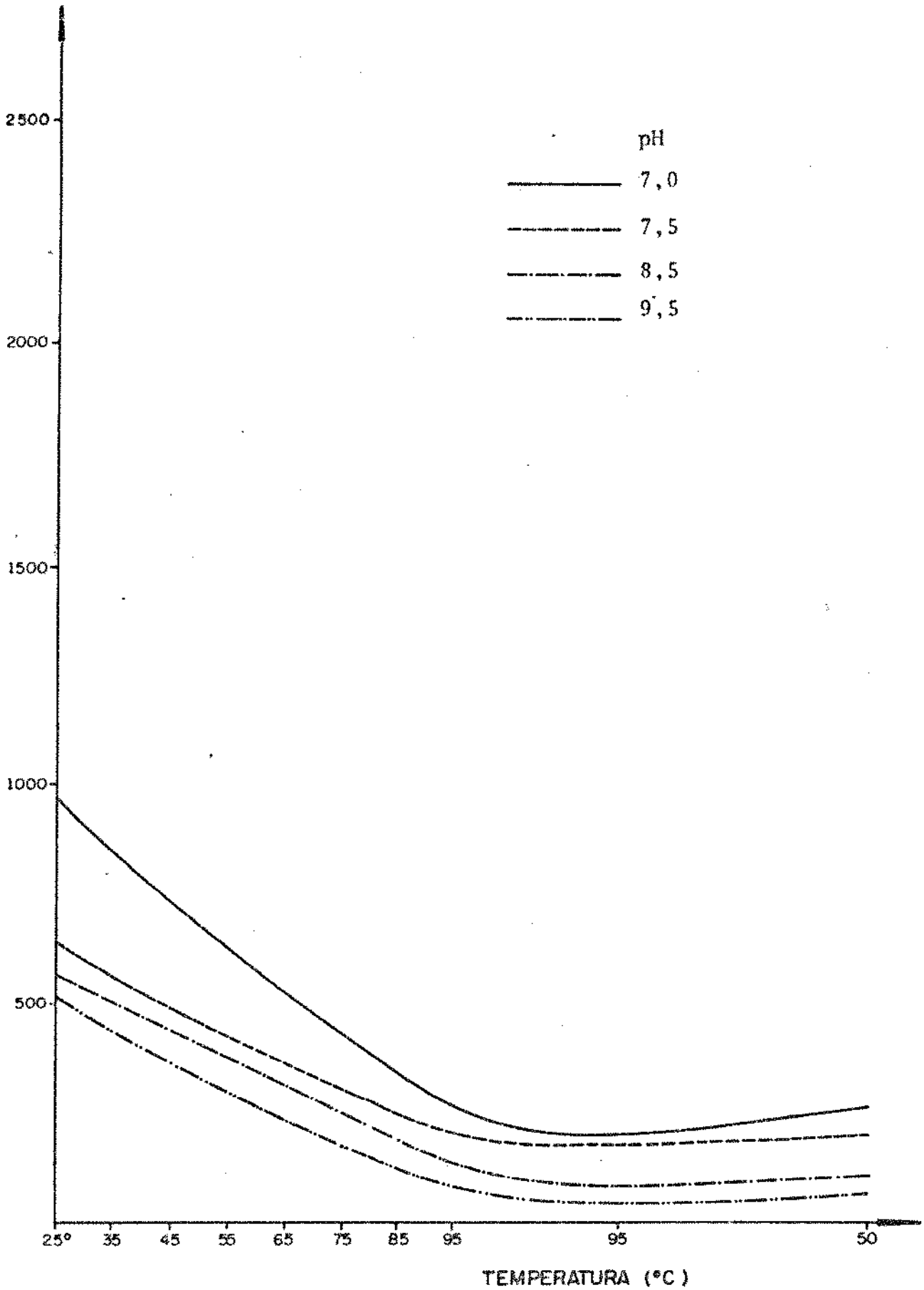


FIGURA 38 - Efeito do pH nas características dos amilogramas das suspensões a 3% de FMA com D.S. de 0,113.

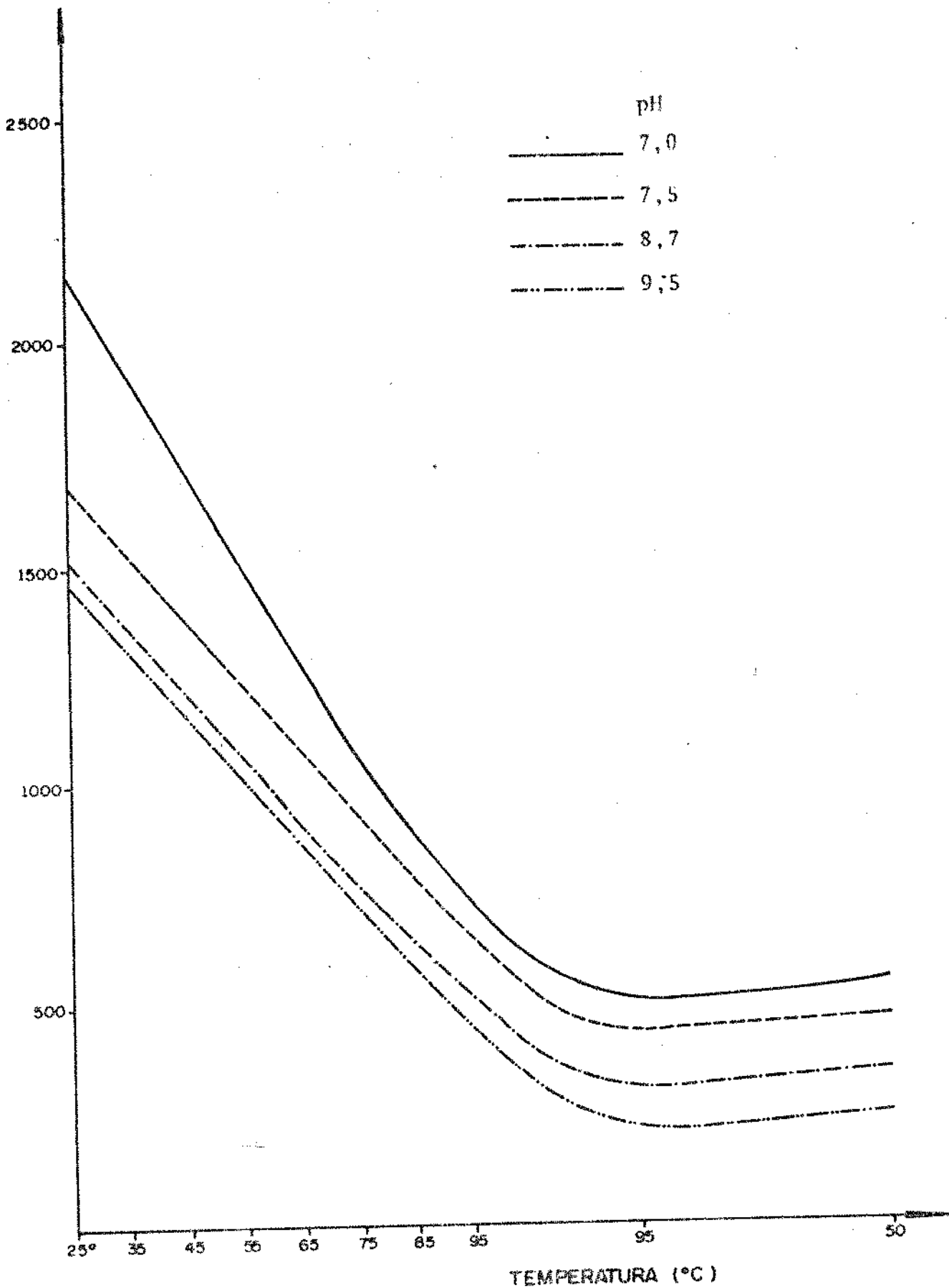


FIGURA 39 - Efeito do pH nas características dos amilogramas das suspensões a 3% de FMA com D.S. de 0,147.

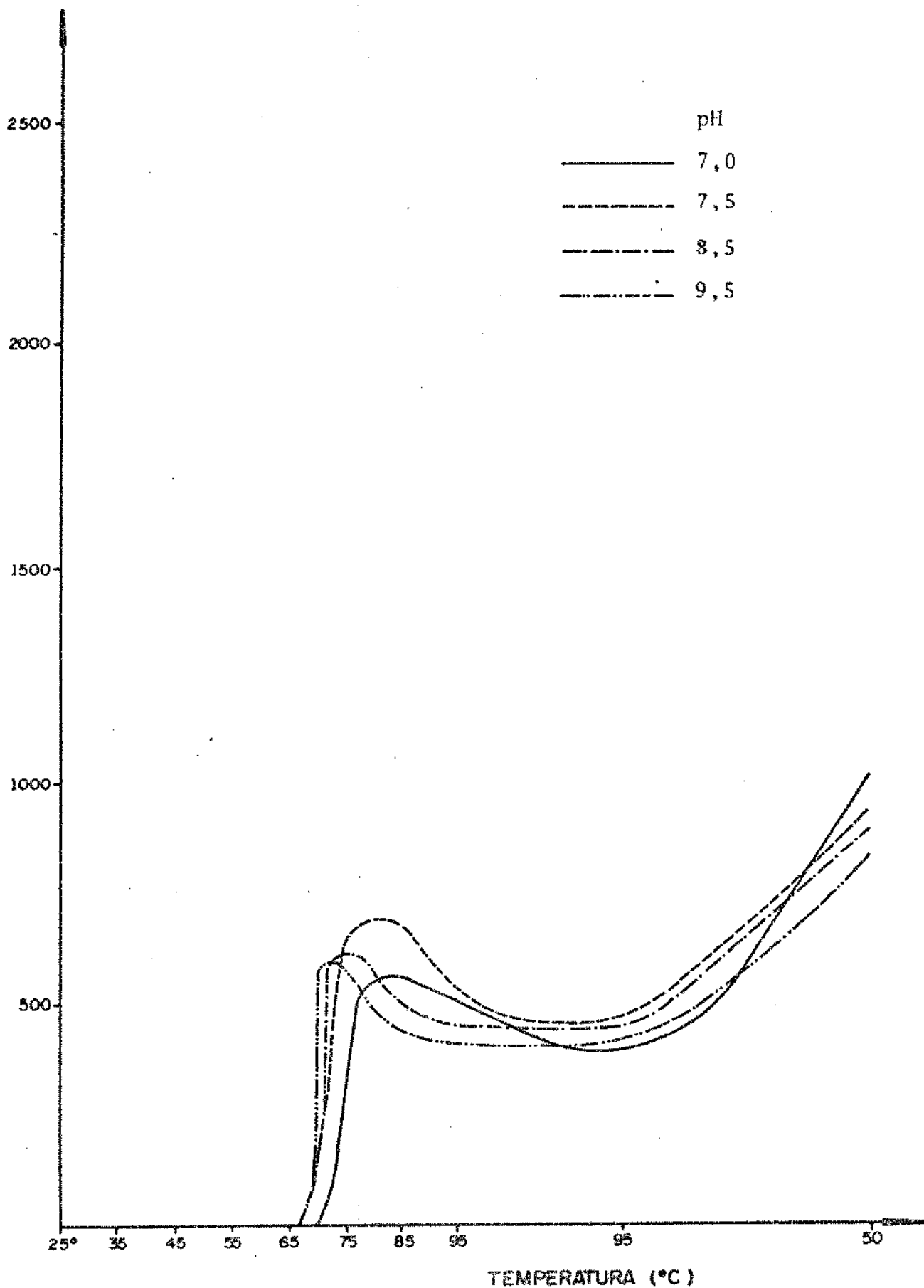


FIGURA 40 - Efeito do pH nas características dos amilogramas das suspensões a 8,0% de amido não tratado.

TABELA 25

Efeito do pH nas características de viscosidade das suspensões a 3% de FMA.

| D.S.                | pH  | VISCOS.<br>a 25°C<br>(U.A.) | TEMP.<br>Visc.max.<br>(°C) | VISCOS.<br>máxima<br>(U.A.) | VISCOS. <sup>b</sup><br>mínima<br>(U.A.) | VISCOS.<br>final 50°C<br>(U.A.) |
|---------------------|-----|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|--|---------------------------------|
| 0,055               | 3,0 | 20                          | 58                         | 140                         | 0  | 0                               |
|                     | 4,5 | 140                         | 48                         | 180                         | 70                                       | 100                             |
|                     | 5,5 | 280                         | 43                         | 300                         | 90                                       | 130                             |
|                     | 7,0 | 630                         | 25                         |                             | 120                                      | 180                             |
|                     | 7,5 | 500                         | 25                         |                             | 90                                       | 130                             |
|                     | 8,5 | 460                         | 25                         |                             | 60                                       | 80                              |
|                     | 9,5 | 400                         | 25                         |                             | 50                                       | 70                              |
| 0,113               | 3,0 | 200                         | 25                         |                             | 0  | 0                               |
|                     | 4,5 | 310                         | 25                         |                             | 70                                       | 100                             |
|                     | 5,5 | 460                         | 25                         |                             | 100                                      | 140                             |
|                     | 7,0 | 960                         | 25                         |                             | 220                                      | 260                             |
|                     | 7,5 | 630                         | 25                         |                             | 180                                      | 200                             |
|                     | 8,5 | 570                         | 25                         |                             | 90                                       | 110                             |
|                     | 9,5 | 520                         | 25                         |                             | 50                                       | 60                              |
| 0,147               | 3,0 | 560                         | 25                         |                             | 30                                       | 40                              |
|                     | 4,5 | 980                         | 25                         |                             | 290                                      | 340                             |
|                     | 5,5 | 1380                        | 25                         |                             | 380                                      | 440                             |
|                     | 7,0 | 2150                        | 25                         |                             | 500                                      | 550                             |
|                     | 7,5 | 1680                        | 25                         |                             | 440                                      | 470                             |
|                     | 8,5 | 1520                        | 25                         |                             | 320                                      | 350                             |
|                     | 9,5 | 1470                        | 25                         |                             | 220                                      | 250                             |
| N<br>0 <sup>c</sup> | 3,0 | 0                           | 71 <sup>a</sup> -86        | 540                         | 100                                      | 300                             |
|                     | 4,5 | 0                           | 73 <sup>a</sup> -87        | 580                         | 360                                      | 980                             |
|                     | 5,5 | 0                           | 75 <sup>a</sup> -88        | 670                         | 480                                      | 1040                            |
|                     | 7,0 | 0                           | 70 <sup>a</sup> -83        | 570                         | 400                                      | 1030                            |
|                     | 7,5 | 0                           | 67 <sup>a</sup> -80        | 700                         | 460                                      | 940                             |
|                     | 8,5 | 0                           | 67 <sup>a</sup> -74        | 620                         | 450                                      | 900                             |
|                     | 9,5 | 0                           | 67 <sup>a</sup> -72        | 600                         | 420                                      | 840                             |

a - Temperatura inicial de gelatinização

b - Viscosidade mínima a temperatura constante

c - 8,0% de amido não tratado

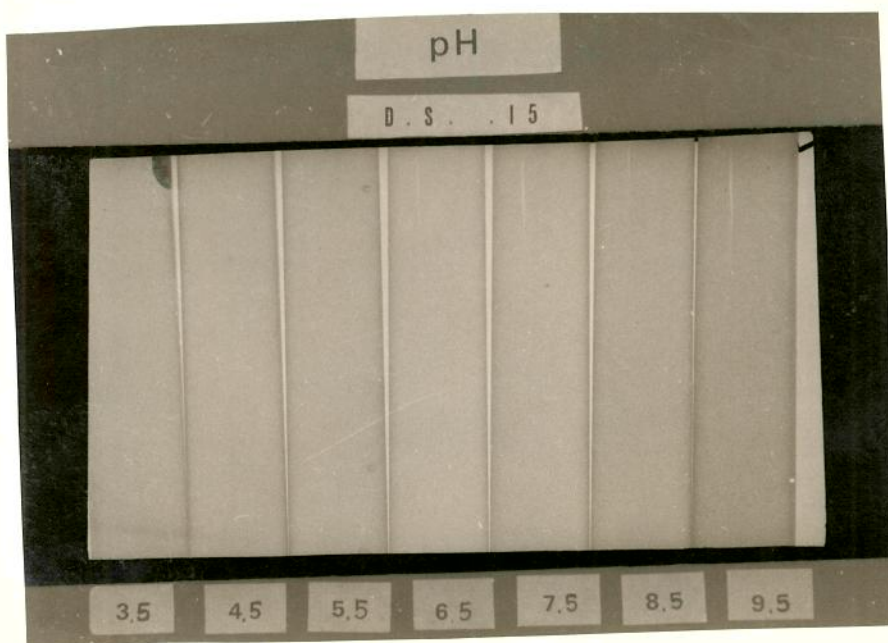
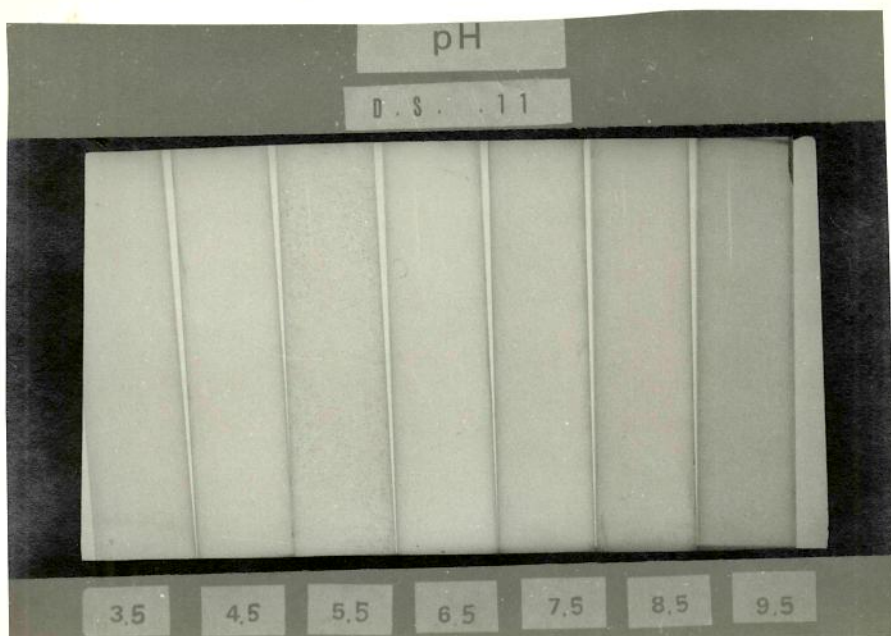
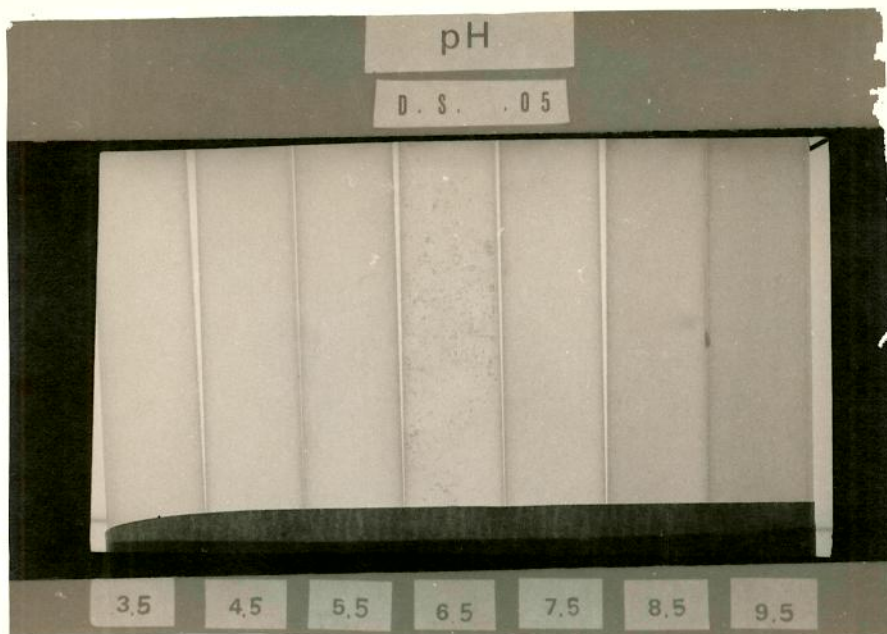


FIGURA 41 - Efeito do pH sobre a transparência de suspensões de FMA com baixo, médio e alto D.S.

TABELA 26

Percentagem de transmitância relativa, a 660 nm, das suspensões a 3% de FMA em diferentes pH.

| FMA   | pH DA PASTA | TRANSMITÂNCIA |
|-------|-------------|---------------|
| D.S.  |             | %             |
| 0,055 | 3,0         | 19,09         |
|       | 4,5         | 13,36         |
|       | 5,5         | 16,55         |
|       | 7,0         | 17,90         |
|       | 7,5         | 25,29         |
|       | 8,5         | 31,65         |
|       | 9,5         | 32,62         |
| 0,113 | 3,0         | 67,92         |
|       | 4,5         | 35,81         |
|       | 5,5         | 38,54         |
|       | 7,0         | 51,28         |
|       | 7,5         | 38,54         |
|       | 8,5         | 55,34         |
|       | 9,5         | 77,98         |
| 0,147 | 3,0         | 16,74         |
|       | 4,5         | 12,02         |
|       | 5,5         | 15,48         |
|       | 7,0         | 20,29         |
|       | 7,5         | 19,32         |
|       | 8,5         | 26,30         |
|       | 9,5         | 27,92         |

O aparelho utilizado não detectou a transmitância das pastas de 8,0% de amido não tratado

ção de pastas translúcidas com pH até 9,5, desde que seja prevista a redução de viscosidade provocada pelo meio alcalino (fig. 46). O efeito tamponante do FMA, bem como a possibilidade de se adequar a consistência do produto variando-se as concentrações de FMA utilizados, devem também ser levados em conta.

#### 4.4.3.2 - pH ácido

O comportamento dos FMA em meio ácido (fig. 42 a 44) foi diferente do comportamento do amido não tratado (fig. 45).

Os FMA tiveram todas as suas características de viscosidade diminuídas com o abaixamento de pH de 7,0 para 3,0, enquanto que o amido não tratado, a pH 5,5 por exemplo, teve todas as suas características de viscosidade aumentadas.

Esse comportamento do FMA pode ser em parte explicado pela diminuição da repulsão dos grupos fosfato provocada pela neutralização de suas cargas, o que reduz sua viscosidade (50). Por outro lado, sabe-se que em meio ácido os ésteres de fosfato são menos estáveis (64) e as ligações glicosídicas das moléculas de amido são hidrolizadas ao sofrer aquecimento. Em função disso, a pH 3,0, a viscosidade final do FMA reduziu-se a praticamente zero; a do amido não tratado foi também sensivelmente diminuída devido à hidrólise (fig. 45).

A transparência das suspensões de FMA preparadas em meio ácido (fig. 41, tab. 26) diminuiu a pH 5,5 e 4,5. Entretanto, a pH 3,0, a transparência dos FMA aumentou, o que provavelmente se deve à precipitação de parte do produto em suspensão.

Esses dados permitem afirmar que em meio ácido os FMA não são estáveis e têm suas viscosidades bastante reduzidas (fig. 46). No entanto, o efeito tamponante do FMA deve ser novamente levado em conta, visto que os pH utilizados neste ensaio só foram possíveis de serem obtidos através da adição de soluções concentradas de ácido clorídrico.

#### 4.5 - Resistência a ciclos de congelamento e descongelamento

Suspensões a 3% de FMA e a 8% de amido não tratado, submetidas

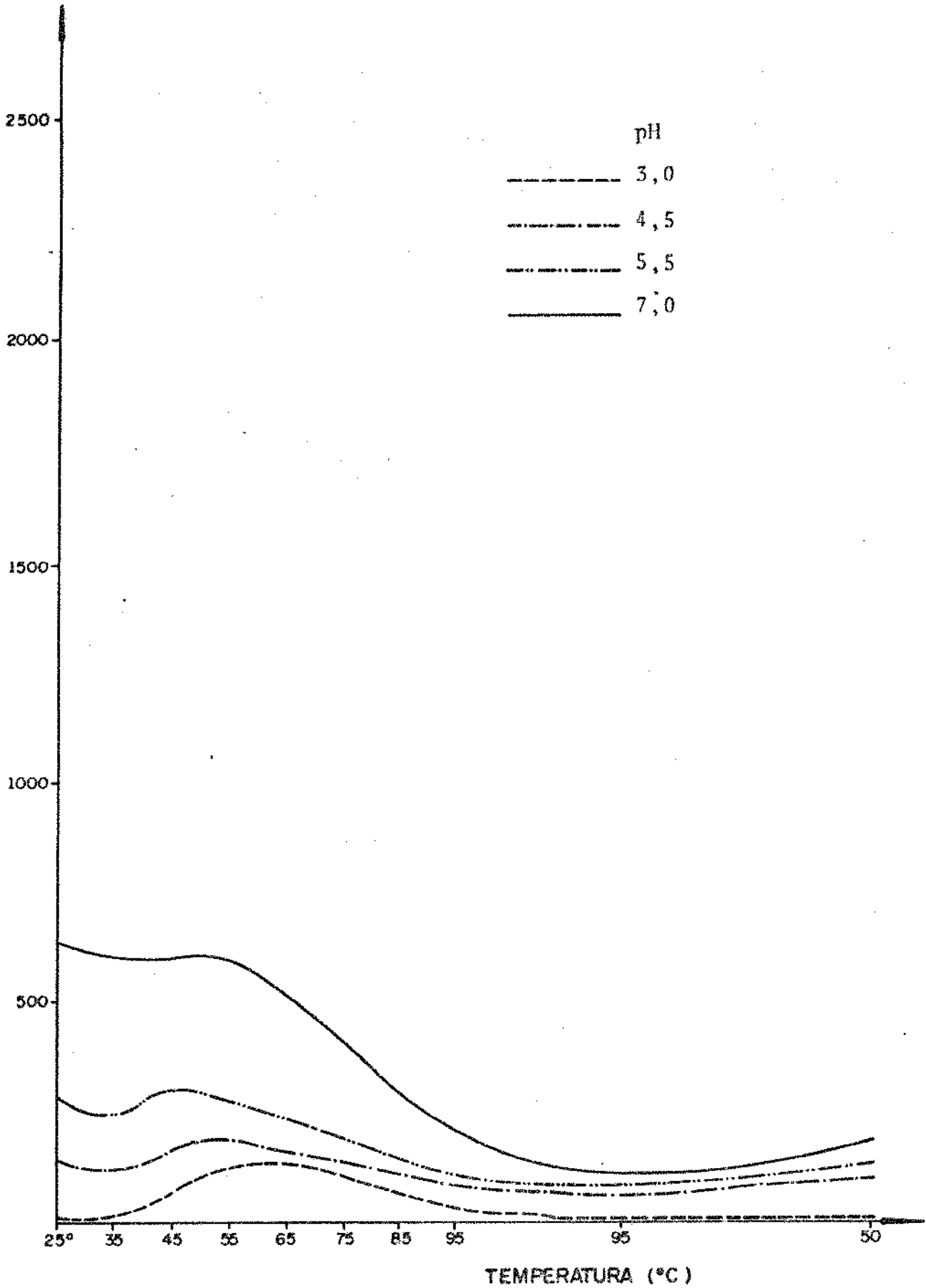


FIGURA 42 - Efeito do pH nas características dos amilogramas das suspensões a 3% de FMA com D.S. de 0,055.



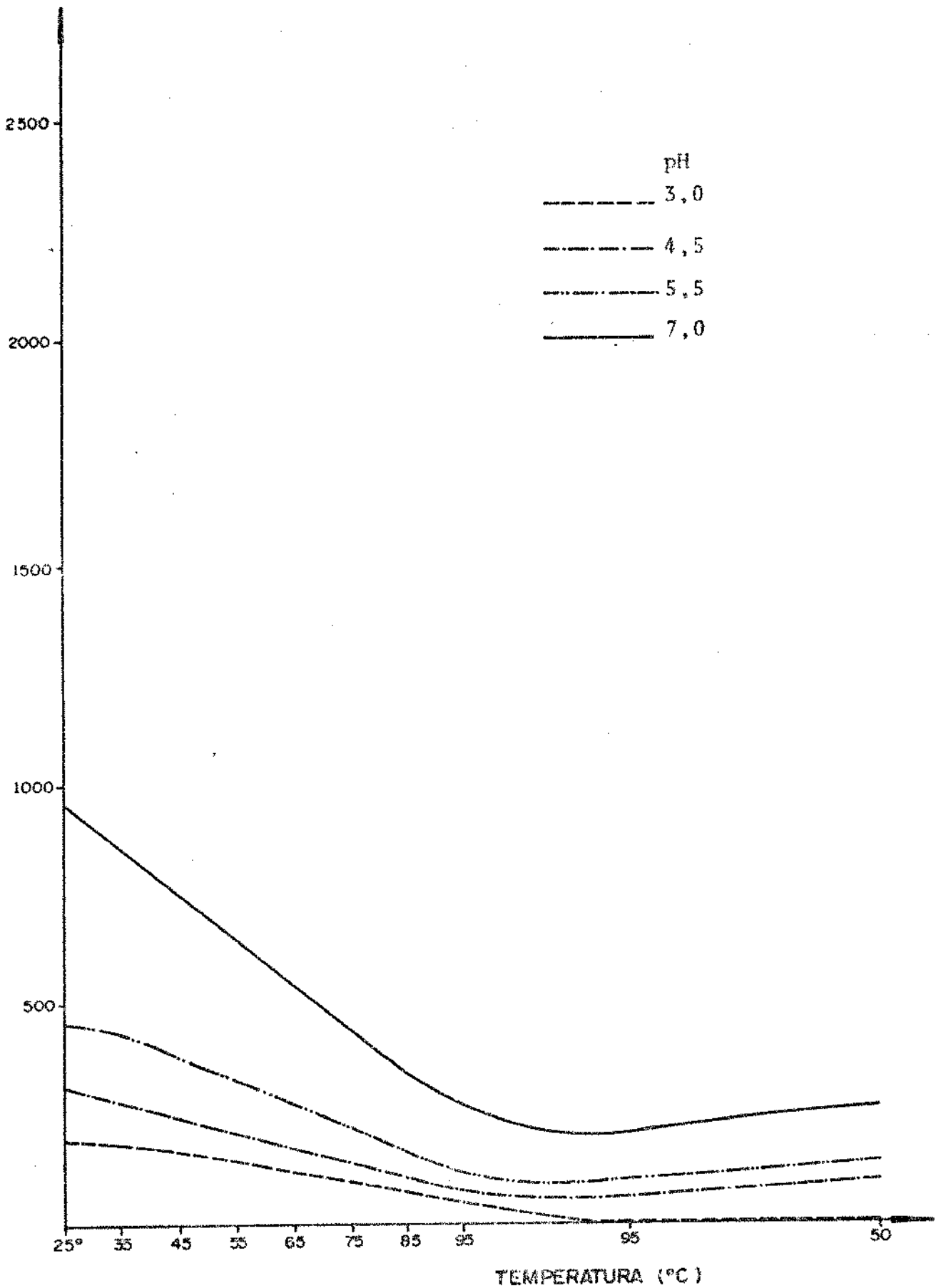


FIGURA 43 - Efeito do pH nas características dos amilogramas das suspensões a 3% de FMA com D.S. de 0,113.

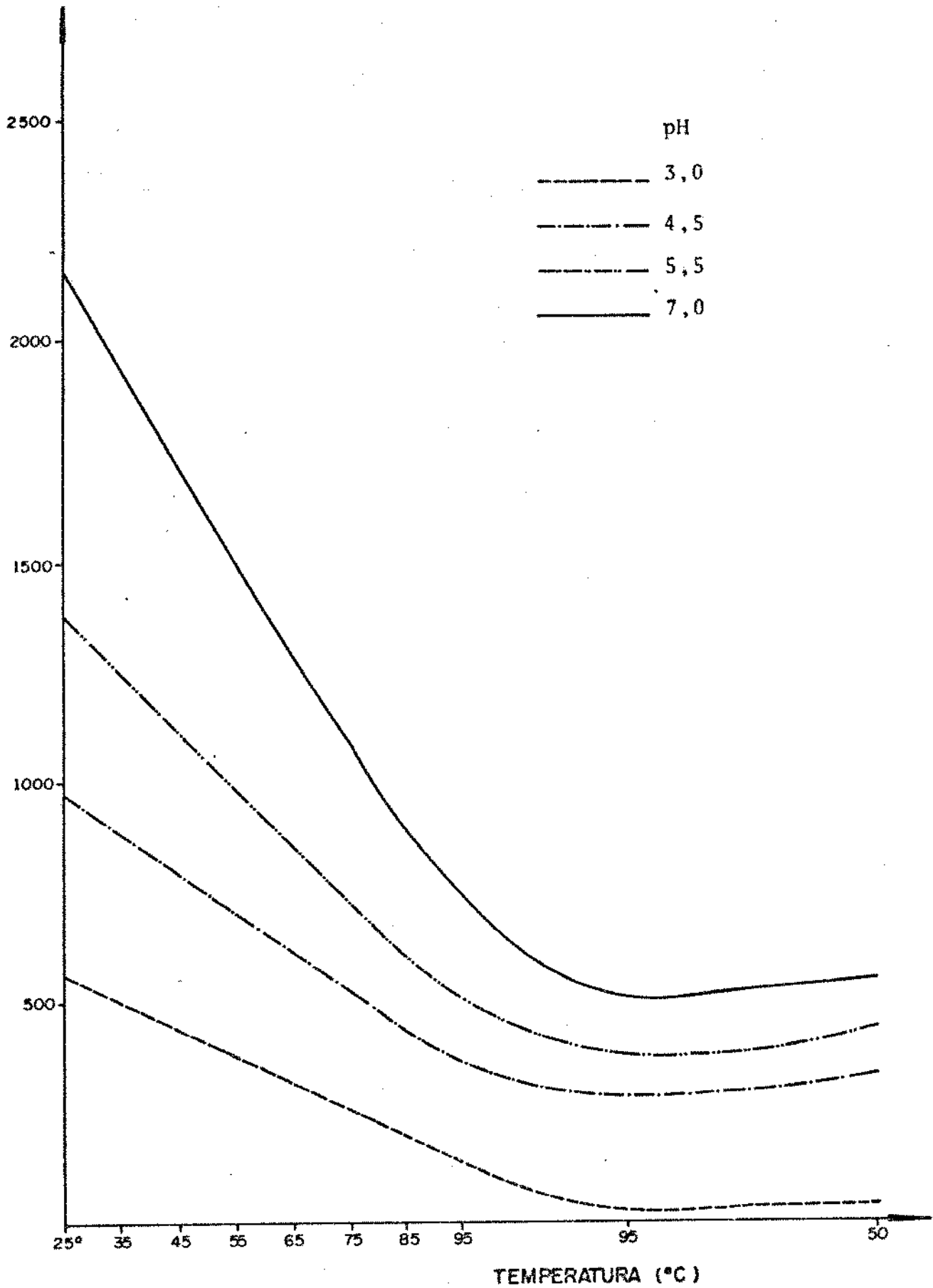


TABELA 44 - Efeito do pH nas características dos amilogramas das suspensões a 3% de FMA com D.S. de 0,147.

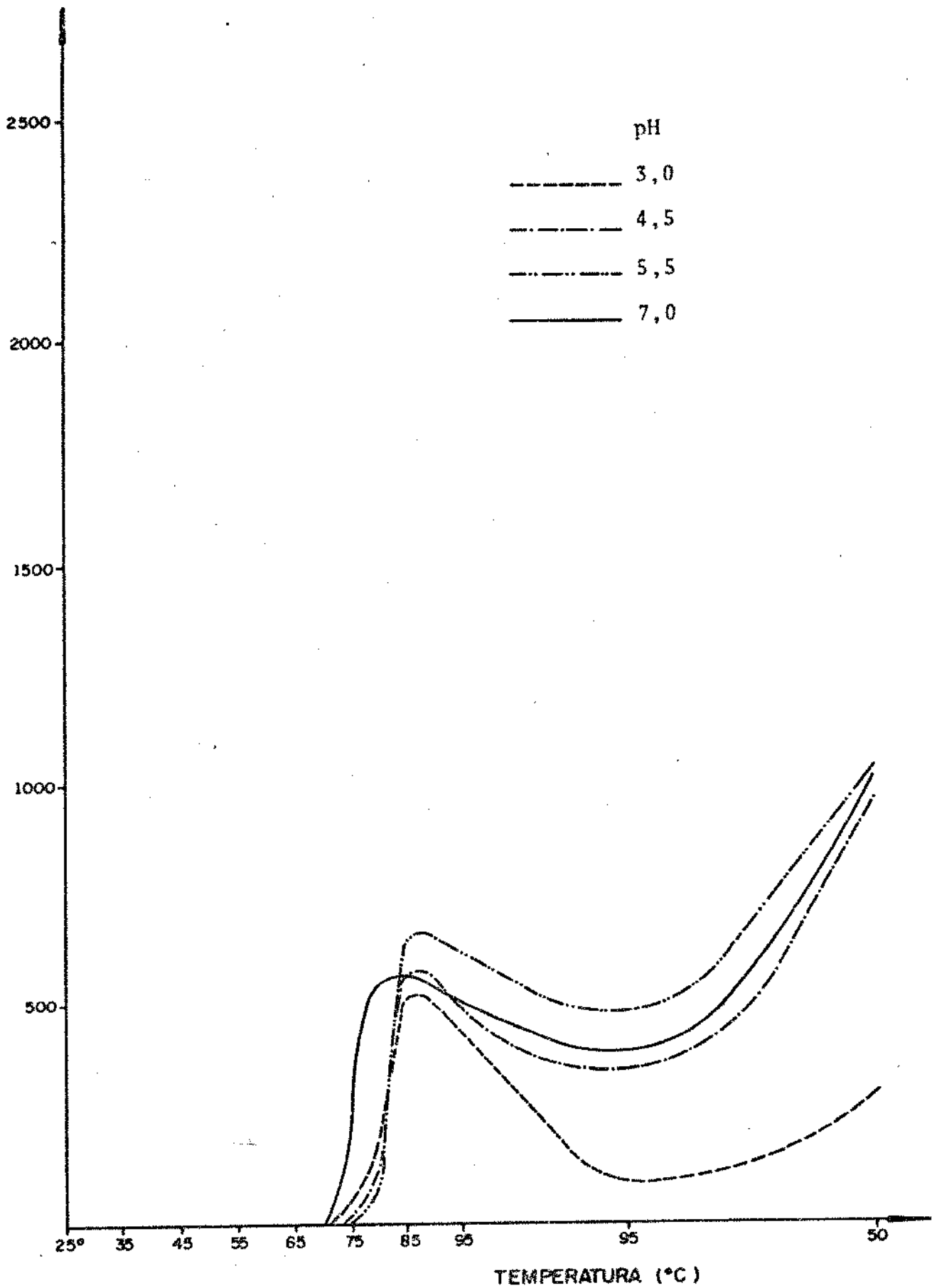


FIGURA 45 - Efeito do pH nas características dos amilogramas das suspensões a 8,0% de amido não tratado.

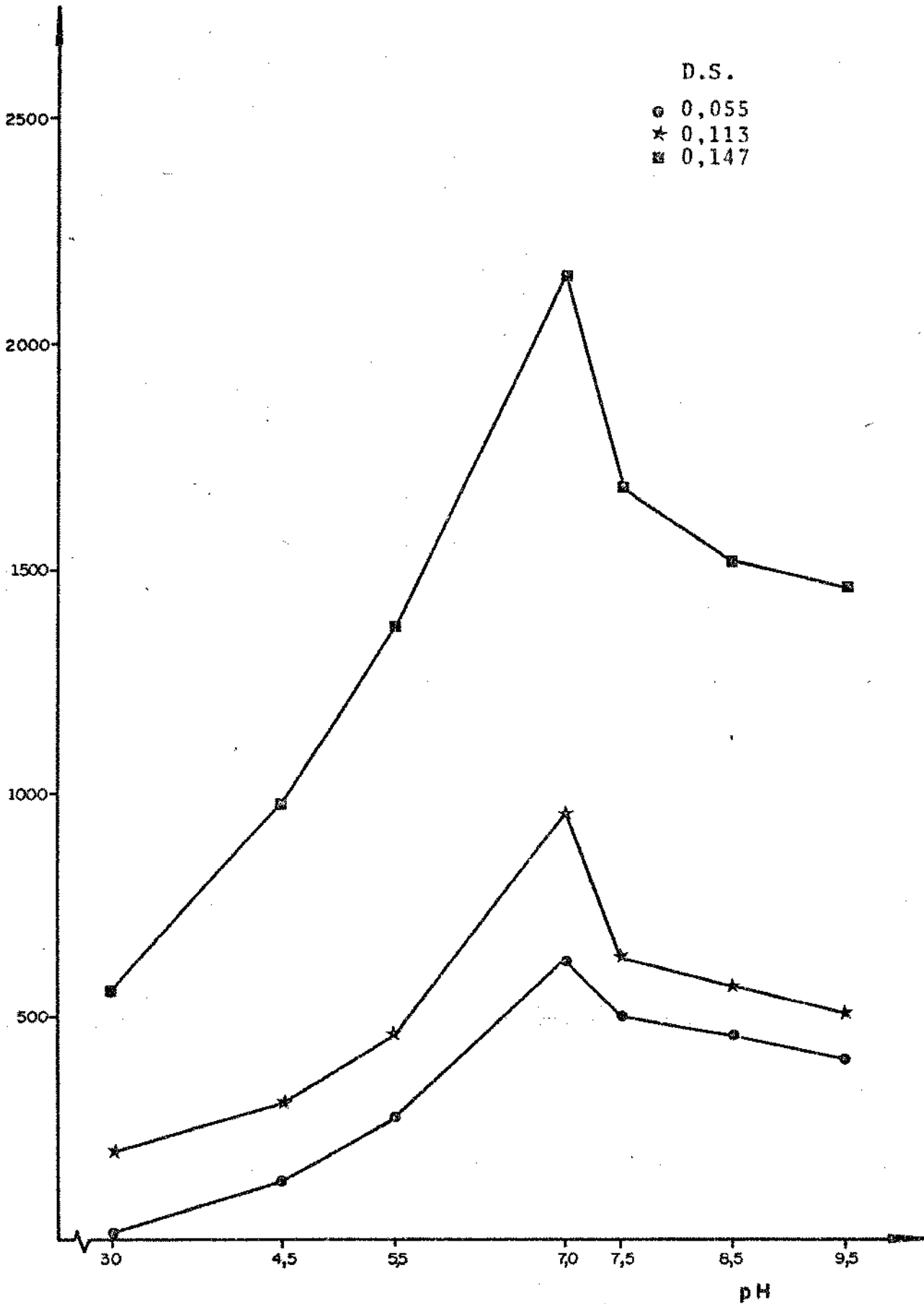


FIGURA 46 - Efeito do pH das suspensões de FMA com baixo, médio e alto D.S. nos seus valores de viscosidade inicial.

a ciclos de congelamento a  $-20^{\circ}\text{C}$  por 24 h e de descongelamento a  $30^{\circ}\text{C}$  foram avaliadas quanto à perda de água e aparência da suspensão (fig. 47 a 50).

Observou-se que o amido não tratado perdeu 11, 25 e 40% da água utilizada para o preparo da suspensão, após o primeiro, o segundo e o terceiro ciclo de descongelamento, respectivamente (fig. 47 a 49), havendo formação de grumos e quebra do gel após o 1º ciclo. Após o 4º ciclo, o tubo com amido não tratado quebrou devido ao gelo formado pela água livre.

As suspensões de FMA não apresentaram perda de água, nem formação de grumos, conservando sua boa aparência até 20 ciclos de congelamento/descongelamento (fig. 50).

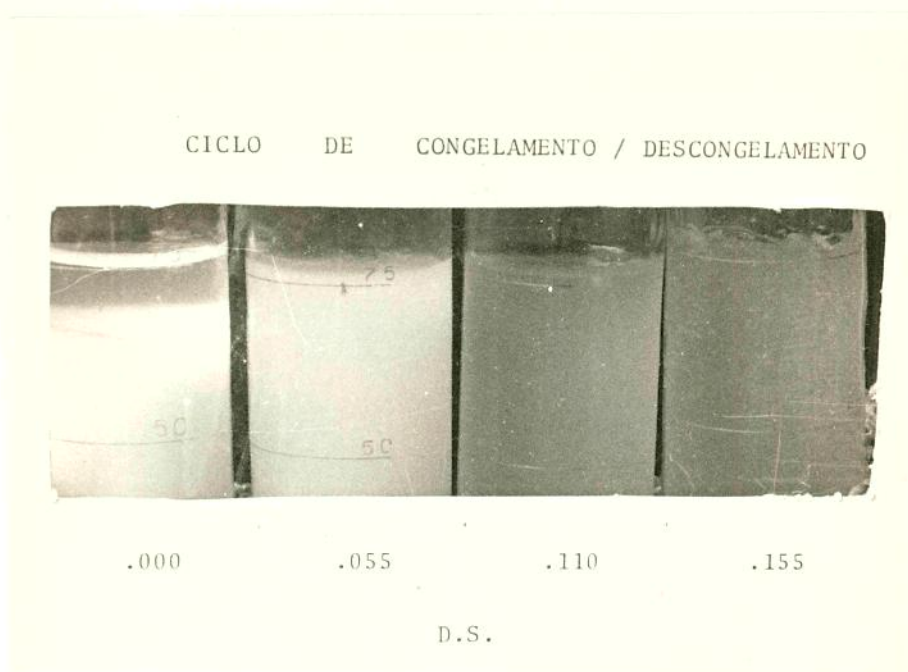


FIGURA 47 - Efeito do 1º ciclo de congelamento/descongelamento sobre as suspensões de FMA e amido não tratado.

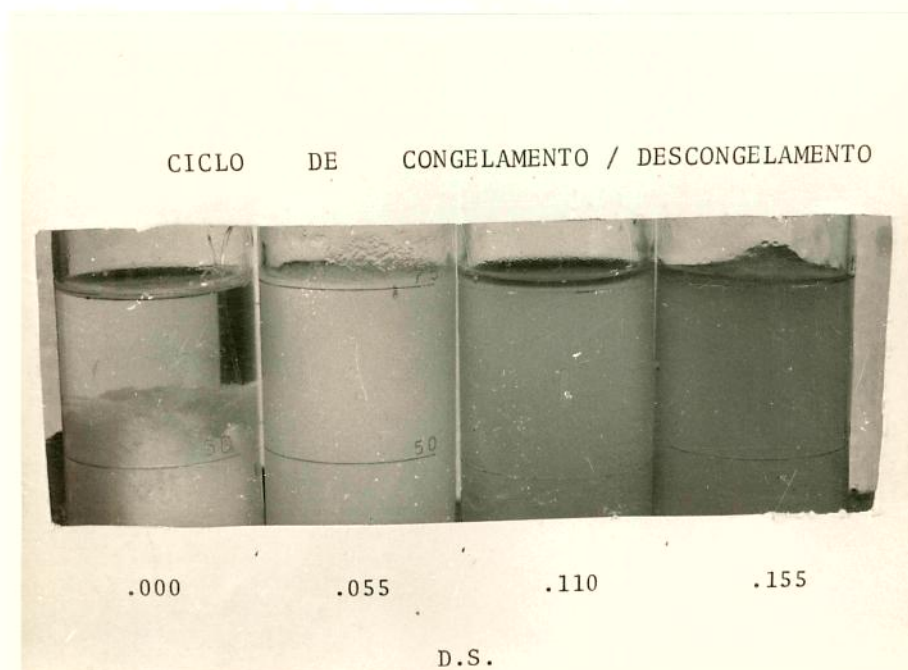


FIGURA 48 - Efeito do 2º ciclo de congelamento/descongelamento sobre as suspensões de FMA e amido não tratado.

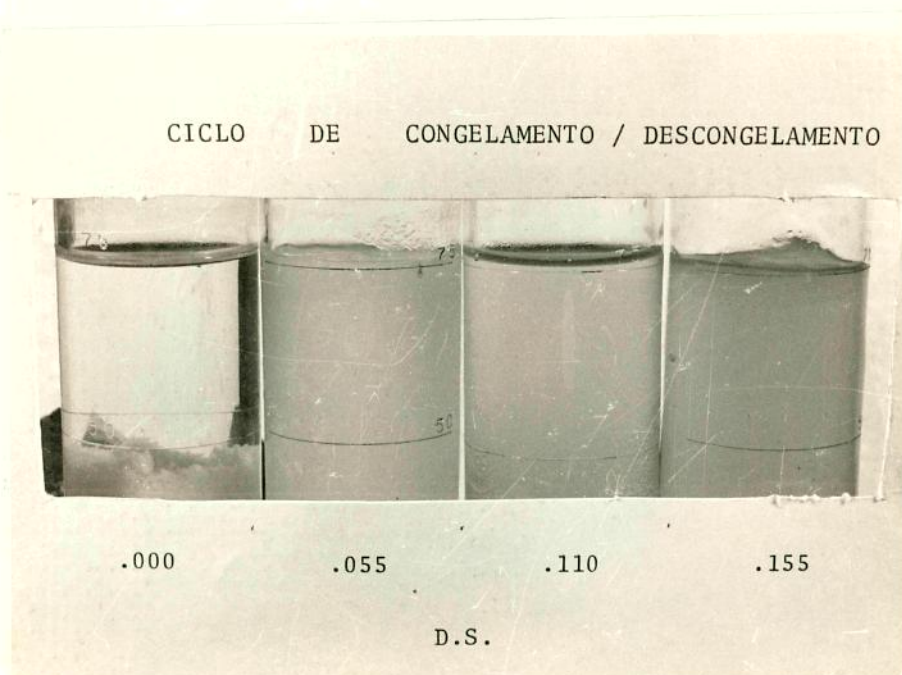


FIGURA 49 - Efeito do 3º ciclo de congelamento/descongelamento sobre as suspensões de FMA e amido não tratado.

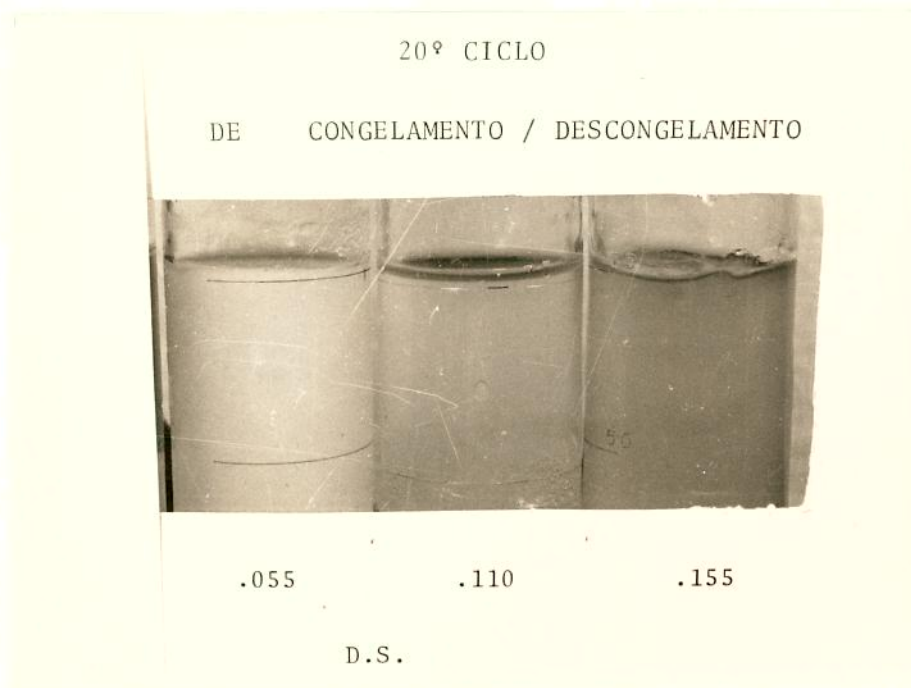


FIGURA 50 - Efeito do 20º ciclo de congelamento/descongelamento sobre as suspensões de FMA.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados das experiências permitem concluir que para o amido de milho:

- A) As velocidades da reação de fosfatação a  $115^{\circ}\text{C}$  e  $135^{\circ}\text{C}$  são próximas e bem mais lentas que a  $155^{\circ}\text{C}$ . O D.S. que se obtém após 16 h a  $115^{\circ}\text{C}$  é o mesmo que se obtém em 1 h a  $155^{\circ}\text{C}$ .
- B) O aumento da concentração de tampão fosfato de 2,0 para 4,5 M não aumenta a velocidade da reação de fosfatação do amido, atingindo-se o máximo grau de substituição (D.S. = 0,15) após 5, 3 ou 1 h de pirólise a 155, 170 ou  $185^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.
- C) Após o amido atingir seu máximo grau de substituição a 155, 170 e  $185^{\circ}\text{C}$ , as reações que predominam são: formação de ligações cruzadas e dextrinização.
- D) Não existe relação linear entre grau de substituição e características amilográficas de suspensões a 3% de fosfato monoéster de amido.
- E) Fosfatos monoésteres de amido com igual D.S., obtidos em diferentes condições de reação, não apresentam normalmente as mesmas características amilográficas.
- F) Concentrações iguais ou superiores a 0,5% de fósforo livre reduzem significativamente a viscosidade de suspensões de fosfato monoéster de amido.
- G) Fosfato monoéster de amido com graus de substituição de 0,113 e 0,147 tem suas características de viscosidade aumentadas na presença de até 55 e 40% de sacarose, respectivamente. Fosfato monoéster de amido com D.S. de 0,055 tem suas viscosidades inicial e máxima diminuídas na presença de até 55%



de sacarose.

- H) Após aquecimento a  $95^{\circ}\text{C}$ , a transparência de suspensões a 3% de FMA é crescente com o aumento da concentração de sacarose até 55%.
- I) Meios alcalino e ácido reduzem as características de viscosidade de fosfato monoéster de amido, sendo a redução mais acentuada em meio ácido.
- J) A presença de cloreto de sódio em concentrações de até 3% reduz drasticamente as características de viscosidade e a transparência de suspensões a 3% de fosfato monoéster de amido, chegando a ocorrer precipitação do produto.
- K) Pastas de fosfato monoéster de amido conservam sua aparência e não apresentam sinerese após 20 ciclos de congelamento e descongelamento.

## 6. SUGESTÕES

Obtenção de amidos fosfatados com alta viscosidade e mais resistente a tratamento térmico, através da formação de ligações cruzadas.

Efeito de lípedes sobre as propriedades dos FMA.

Efeito conjunto de vários ingredientes comuns a sistemas de alimentos sobre as propriedades dos FMA.

Utilização de FMA como aditivos em produtos nos quais a retrogradação seja indesejável.

## 7. BIBLIOGRAFIA

1. AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS (AACC). Approved methods of the AACC. 7. ed. St. Paul, 1969.
2. AFANAS'EVA, G.A. & LUK'YANOV, A.B. Physicochemical properties of starch phosphates. Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Pisch Tekhnol. Moscow, 4: 39-40, 1968. (Chemical Abstract 69: 107755 b)
3. ALBRECHT, J.J. Characteristics of corn starch and starch derivatives as affected by freezing, storage and thawing. I. Simple Systems. II. White sauces. Food Technology, Champaign, 14: 57-63, 64-68, 1960.
4. AYANO, Y. & ISHIDA, N. Digestibility and amylogram of starch monophosphate. Eiyogaku Zasshi, Chiba, 22 (4):117-20, 1964. (Chemical Abstract 66: 1640 p)
5. BEAN, M.L. & OSMAN, E.M. Behavior of starch during food preparation II. Effects of different sugars on the viscosity and gel strength of starch pastes. Food Res., s.l.: 665-71, 1959.
6. BERGTHALLER, W. Preparation of phosphoric acid esters of starch. I. Influence of addition of phosphate and time of heat treatment on phosphate content and rheological behavior. Die Stärke, Stuttgart, 23 (3): 73-9, 1971.
7. BYKOVA, S.T. & LUK'YANOV, A.B. Conditions for the preparation of the starch phosphates. Sakh. Prom., Moscow, 43 (3): 48-51, 1969. (Chemical Abstract 70: 107700 a)
8. BYKOVA, S.T., ZHUSHMAN, A.I., LUK'YANOV, A.B. Effect of the duration of thermal treatment on the properties of starch phosphates. Sakh. Prom., Moscow, 43 (7):63-5, 1969. (Chemical Abstract 71: 82864 n).

9. CAMPBELL, A.M. & BRIANT, A.M. Wheat starch pastes and gels containing citric acid and sucrose. Food Res., s.l., 22: 358-66, 1957.
10. CLARK, J.J.M. Experimental Biochemistry, San Francisco, Freeman, 1964, p. 34.
11. CONSELHO NACIONAL DO COMÉRCIO EXTERIOR. Resolução nº 66. Normas de classificação da farinha de mandioca exportável. Maio, 1971.
12. D'APPOLONIA, B.L. Effect of bread ingredients of starch gelatinization properties as measured by the amylograph. Cereal Chemistry, St. Paul, 49: 532, 1972.
13. DEGROOT, A.P., TIL, H.P., FERON, V.J., DREEF-VAN du MEULEN, H.C., WILLEMS, M.I. Two year feeding and multigeneration studies in rats of five chemically modified starches. Food Cosmet. Toxicology, s.l., 12 (5-6): 651-63, 1974. (Chemical Abstract 92: 84585 y).
14. DERBY, R.I., MILLER, B.F., MILLER, B.S. and TRIMBO, H.B. Visual observation of wheat starch gelatinization in limited water system. Cereal Chemistry, St. Paul, 52: 702-13, 1975.
15. ESTADOS UNIDOS. Federal Register 32, 8359. Food additives--food starch modified. 10 Jun. 1957. (Chemical Abstract 67: 52774 h)
16. ESTADOS UNIDOS. U.S. 2,590,912. Cold swelling starch process. Clifford J. Yarber. 1 Apr. 1952.
17. ESTADOS UNIDOS. U.S. 2,806,026. Edible starch derivatives. James W. Evans. 10 Sept. 1957.
18. ESTADOS UNIDOS. U.S. 2,824,870. Urea-modified alkali metal starch phosphates. Hans Neukom, 25 Feb. 1958.

19. ESTADOS UNIDOS. U.S. 2,865,762. Pudding mix. Hans Neukom. 23 Dec. 1958.
20. ESTADOS UNIDOS. U.S. 2,884,412. Phosphate modified starch. Hans Neukom, 28 Apr. 1959.
21. ESTADOS UNIDOS. U.S. 2,884,413. Ortophosphate esters of starch. Ralph W. Kerr. Frank C. Cleveland Jr. 28 Apr. 1959.
22. ESTADOS UNIDOS. U.S. 2,961,440. Inorganic starch esters. Ralph W. Kerr, Frank C. Cleveland Jr. 22 Nov. 1960.
23. ESTADOS UNIDOS. U.S. 2,971,954. Purification of phosphates modified starches. Rudolph Kodras. 14 Feb. 1961.
24. ESTADOS UNIDOS. U.S. 2,974,049. Foundry core binders derived from starch. John W. Frieders. 7 Mar. 1961.
25. ESTADOS UNIDOS. U.S. 2,977,236. Foundry cores bonded by phosphate modified starch. Hans Neukom. 28 Mar. 1961.
26. ESTADOS UNIDOS. U.S. 3,060,170. High-viscosity phosphate-modified starches. Jacob W. Sietsema. Linda K. Mandell. 23 Oct. 1962.
27. ESTADOS UNIDOS. U.S. 3,132,066. Improving paper pulp by addition of starches phosphates. Ralph W. Kerr. Frank C. Cleveland Jr. 5 May 1964.
28. ESTADOS UNIDOS. U.S. 3,284,443. Starch-phosphate reaction products. Julian A. Hay. 8 Nov. 1966.
29. ESTADOS UNIDOS. U.S. 3,320,237. Alkali metal starch phosphates for use in detergents. Dahlia S. Greidinger. M. Cohen Brilliantina. 16 May 1967.
30. ESTADOS UNIDOS. U.S. 3,366,487. Dry cake mixes containing fractionated amylopectin and starches. D.H. Hughes. W.T. N.B. Howard. 30 Jan. 1968.

31. ESTADOS UNIDOS. U.S. 3,399,200. Continuous production of starches phosphates products. Julian A. Hay. 27 Aug. 1968.
32. GRÄ-BRETANHA. Brit. 781,026. Stable phosphate derivatives of starch. Corn Products Refining Co. 27 Nov. 1957. (Chemical Abstract 52: P 8602 b)
33. GRÄ-BRETANHA. Brit. 812,339. Alkali metal starch phosphates. Hans Neukom, 22 Apr. 1959.
34. GRÄ-BRETANHA. Brit. 857,868. Alkali metal phosphate modified starch. International Mineral & Chemical Corporation. 4 Jan. 1961.
35. GRAEFE, G. Starch esters with inorganic esters. Die Stärke, Stuttgart, 3: 99-105, 1951. (Chemical Abstract 45: 8280)
36. GANZ, A.J. Effect of sodium chloride on the pasting of wheat starch granules. Cereal Chemistry, St. Paul, 42: 429-31, 1965.
37. GRAMERA, R.E., HEBREMA, J. and PARRISH, F.W. Distribution and structural form of phosphate ester groups in commercial starch phosphates. Cereal Chemistry, St. Paul, 43 (1): 104-11, 1966.
38. HAMILTON, R.M. & PASCHALL, E.F. Production and uses of starch phosphates. In: WHISTLER, R.L. & PASCHALL, E.F. ed. Starch Chemistry and Technology: Industrial aspects. New York, Academic Press, 1965. v. 2. p. 351-66.
39. HESTER, E.E., BRIANT, A.M. and PERSONIUS, C.J. The effect of sucrose on the properties of some starches and flours. Cereal Chemistry, St. Paul, 33: 91-101, 1956.
40. ISRAEL. ISRAELI 15,869. Alkali metal starches phosphates. Dahlia S. Greidinger. M. Cohen. Brilliantina. 24 Oct. 1963. (Chemical Abstract 60: 16092 e)

41. KESSEL, H. Determination of phosphate in starch phosphates. Die Stärke, Stuttgart, 24 (2): 46-51, 1972.
42. KIHARA, Y. & HIRANO, M. Properties of commercial monostarch phosphate. Dempun Kogyo Gakkaishi, Tokyo, 4 (1): 19-23, 1967.
43. KITE, F.E. Starch phosphates. In: Symposium of phosphates in food process. England, AVI, 1970. p. 103-19.
44. LII, C.Y. Effect of polyols on the pasting behavior of starches. Bull. Inst. Chem., Acad. Sin, Taiwan, 24: 1-17, 1977. (Chemical Abstract 87: 7831 b)
45. LOHMAR, R., SLOAN, J.W. and RIST, C.E. Phosphorylation of starch. J. Am. Chem. Soc., Easton, 72:5717-20, 1950.
46. LOVACHEVA, G.N. & KOVTUNENKO, L. Ya. Production of cornstarch phosphate and its use in the food industry. Sakharn. Prom., Moscow, 40 (12): 49-51, 1966 (Chemical Abstract 66: 54326 s)
47. ———. New Stable thickener for frozen prepared foods. Kholod. Tekh., Moscow, 44 (4): 27-9, 1967. (Chemical Abstract 68: 2024 p)
48. McCREADY, R.M. & HASSID, W.Z. The separation and quantitative estimation of amylose and amylopectin in potato starch. J. Am. Chem. Soc., Easton, 65: 1154.
49. NIERLE, W. Über den Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die Eigenschaften phosphomodifizierter Maisstärken und deren Anwendung. Die Stärke, Stuttgart, 21: 13-18, 1969.
50. NUTTING, G.C. Effect of electrolytes on the viscosity of potato starch pastes. J. Colloid Sci, New York, 7: 128-39, 1952.

51. PASCHALL, E.F. Phosphation with inorganic phosphate salts. In: WHISTLER, R.L. ed. Methods in Carbohydrate Chemistry: Starch. New York, Academic Press, 1964, v. IV. p. 294-6.
52. PHOSPHATE gives starch new porperties. Chemicals and Engineering News, Washington, 38: 84, 1960.
53. RADLEY, J.A. The esters and ethers of starch. Paint Manufacture, Londres, 17: 83-91, 1947. (Chemical Abstract 41: 3987)
54. ———. Starch Production Technology. Barking, J.A. Appl. Science, 1976. p. 543-55.
55. ROBERTS, H.J. Nondegradative reactions starch. In: WHISTLER R.L. & PASCHALL, E.F., ed. Starch: Chemistry and Technology: Fundamental aspects. New York, Academic Press, 1965. v. I. p. 452-4.
56. SÃO PAULO. Lei 12468/78. Diário Oficial do Estado de São Paulo. 20 Out. 1978.
57. SANDSTEDT, R.M. The effects of salts on the gelatinization of wheat starch. Die Stärke, Stuttgart, 11: 333-7, 1960.
58. SCHIERBAUM, F. Starches derivatives with improved properties for technical use. Ernaehrungsforschung, Postdam-Rehbruecke, 13 (2): 485-8, 1968. (Chemical Abstract, 70: 27705 r)
59. SCHOCH, T.J. Fatty substances in starch: determination and removal. In: WHISTLER, R.L. ed. Methods in Carbohydrate Chemistry: Starch. New York, Academic Press, 1964, v. 4 p. 42-6.
60. ———. Swelling Power and Solubility of granular starches. In: WHISTLER, R.L. ed. Methods in Carbohydrate Chemistry: Starch, New York, Academic Press, 1964. v.4 p. 106-8.



61. SRIVASTAVA, H.C. & RAMALINGAM, K.V. Distribution of hydroxyethyl groups in commercial hydroxyethyl starch. Die Stärke, Stuttgart, 19: 295-9, 1967.
62. SUZUKI, H., YUGAMI, S. and TSUCHIWA, M. Manufacturing condition and properties of monostarch phosphates. Asahi Garasu Kagyo Gijutsu Shorei-Kai Kenkyu Hokoku. Tokyo, 12: 75-85, 1966.
63. WATSON, S.A. Determination of starch gelatinization temperature In: WHISTLER, R.L. ed. Methods in Carbohydrate Chemistry: Starch. New York, Academic Press, 1964. v.4 p. 240-1.
64. WHISTLER, R.L. Starch phosphate. Denpun Kogyo Gakkoishi, Tokyo, 17 (1): 41-9, 1969.
65. WHISTLER, R.L. & PASCHALL, E.F. Starch: Chemistry and Technology. New York, Academic Press, 1967. v. I e II.
66. WHISTLER, R.L. & SPENCER, W.W. Distributions of substituents in corn starch granules with low degree of substitution. Arch. Biochem. Biophys., s.l., 87: 137-9, 1960.
67. WHISTLER, R.L. & TOWLE, G.A. Preparation and characterization polysaccharides phosphates. Arch. Biochem. Biophys., s.l. 135 (1-2): 396-401, 1969.
68. WINKLER, S. Die Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes de Kartoffelstärke auf Promplexometrischen und alkalimetrischen Wege. Die Stärke, Stuttgart, 12: 35-42, 1960.
69. ———. Eigenschaften und Bedeutung der H-Stärken. Die Stärke, Stuttgart, 13: 319-327, 1961.
70. WOOTTON, M. & BAMUNUARACHCHI, A. Application of differential scanning calorimetry to starch gelatinization. Die Stärke, Stuttgart, 32: 126-9, 1980.
71. ZEISS. Automatisches Farbmessgerät RFC-3. Operating Instructions, West Germany.