

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

**INTERAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS ENTRE AMIDOS DE MILHO E
HIDROCOLÓIDES (GOMAS GUAR E XANTANA) E SEUS EFEITOS NAS
PROPRIEDADES FUNCIONAIS**

Fernanda Hart Weber

Química Industrial de Alimentos, Mestre em Ciência e Tecnologia Agroindustrial

Prof. Dr. Yoon Kil Chang

Orientador

Prof. Dra. Fernanda Paula Collares

Co-orientadora

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de Doutor em Tecnologia de Alimentos

Campinas-SP
2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

W386i Weber, Fernanda Hart
Interações físico-químicas entre amido de milho e hidrocolóides (gomas guar e xantana) e seus efeitos nas propriedades funcionais / Fernanda Hart Weber. – Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Yoon Kil Chang
Co-orientador: Fernanda Paula Collares
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Amido de milho. 2. Amilose. 3. Amilopectina. 4. Hidrocolóides. 5. Propriedades funcionais. I. Chang, Yoon Kil. II. Collares, Fernanda Paula. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

(cars/fea)

Título em inglês: Physico-chemical interactions between corn starches and hydrocolloids (guar and xanthan gums) and their effects on the functional properties
Palavras-chave em inglês (Keywords): Cornstarch, Amylose, Amylopectin, Hydrocolloids, Functional properties

Titulação: Doutor em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora: Yoon Kil Chang

Célia Maria Landi Franco

Luiz Carlos Gutkoski

Caroline Joy Steel

Maria Teresa Pedrosa Silva Clerici

Carlos Raimundo Ferreira Grosso

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Yoon Kil Chang
(orientador)

Prof. Dra. Célia Maria Landi Franco
(membro)

Prof. Dr. Luiz Carlos Gutkoski
(membro)

Prof. Dra. Caroline Joy Steel
(membro)

Prof. Dra. Maria Teresa Pedrosa Silva Clerici
(membro)

Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso
(membro)

Campinas, de de 2005

DEDICO
Aos meus pais, Hélio e Liani
Ao meu marido Daniel
À toda minha família

AGRADECIMENTOS

À Deus pela orientação e proteção de todos os dias. Ao mestre Masaharu Taniguchi, pelo precioso ensinamento da Seicho-no-ie.

Ao Daniel pela compreensão, paciência, amor e companheirismo de toda a vida.

À minha família que soube transformar a saudade em estímulo e confiança.

Ao orientador deste trabalho, Prof. Dr. Yoon Kil Chang, pela orientação e amizade.

À co-orientadora, Prof. Dra. Fernanda Paula Collares, pela orientação, profissionalismo e pela bela amizade compartilhada.

À Universidade Estadual de Campinas e ao Departamento de Tecnologia de Alimentos, pela oportunidade de realizar o curso. À todos os professores do Departamento de Tecnologia de Alimentos.

À National Starch, Rhodia e Prozyn, pelo fornecimento de amostras.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudo e ao FAEP pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento do projeto.

Aos membros da banca, pela correção deste trabalho.

À aluna de iniciação científica, Ana Paula Moraes, pela dedicação com que realizou todas as tarefas e principalmente pela grande amizade.

À Márcia Regina da Silva pelo auxílio prestado na etapa final deste trabalho.

À todos os colegas de pós-graduação, em especial à Darlila Gallina, Christiane Maciel, Maísa Munhoz, Cristina Takeiti, Matheus Depieri e Leonard Sebio.

Aos amigos de todas as horas: Jorge Shulz e família, Claudete de Lima, Carlos Luft e Jean Wathier; Marcos Hiromu Fukunaga e Eliane Motta; Liane Weber e Paulo de Tarso Simom; Darlila Gallina e Júlio César Vergara; Mara Terumi Fukunaga.

Ao CINVESTAV – México, na pessoa do Dr. Fernando Martinez Bustos, pela realização das de difração de raio-x. Ao ITAL- Instituto de tecnologia de Alimentos, na pessoa do Dr. Flávio Schmidt, pela gentil colaboração ao trabalho.

À Dr^a. Maria Teresa Clerici, pelo auxílio prestado na interpretação das análises de infravermelho. À Dr^a. Maria Luiza Cruz, coordenadora do Curso de Farmácia da PUC-Campinas, e ao Sr. José Mário da PUC- campinas, pela realização das análises de infravermelho.

ÍNDICE

RESUMO GERAL	viii
SUMMARY.....	ix
INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	3
CAPÍTULO I	5
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
1.1 AMIDO	5
1.2 HIDROCOLÓIDES	8
1.2.1 GOMA GUAR	13
1.2.2 GOMA XANTANA	14
1.3 INTERAÇÕES ENTRE AMIDO E HIDROCOLÓIDES	16
1.4 APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DOS HIDROCOLÓIDES	20
1.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	23
CAPÍTULO II.....	29
CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, REOLÓGICA, MORFOLÓGICA E TÉRMICA DOS	
AMIDOS DE MILHO NORMAL, CEROSO E COM ALTO TEOR DE AMIOSE.....	29
RESUMO	29
ABSTRACT	30
1. INTRODUÇÃO	31
2. MATERIAL E MÉTODOS	33
2.1 MATERIAL	33
2.2 MÉTODOS	33
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
3.1 Composição físico-química	38
3.2 Morfologia dos grânulos	38
3.3 Determinação das propriedades de pasta	40
3.4 Calorimetria diferencial de varredura (<i>Differential Scanning Calorimetry –DSC</i>).....	43
3.5 Dureza do gel.....	46
3.6 Difração de raio-X	48
4. CONCLUSÕES	51
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52
CAPÍTULO III	56
EFEITO DE HIDROCOLÓIDES NA GELATINIZAÇÃO E RETROGRADAÇÃO DE AMIDO DE	
MILHO NORMAL, CEROSO E COM ALTO TEOR DE AMIOSE.....	56
RESUMO	56
ABSTRACT	57
1.INTRODUÇÃO	57
2. MATERIAL E MÉTODOS	59
2.1 MATERIAL	59
2.2 MÉTODOS	59
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
3.1 Propriedades de pasta	61
3.2 Propriedades térmicas.....	66
4. CONCLUSÕES	70
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

CAPÍTULO IV	75
ESTABILIDADE DE GÉIS DE AMIDO DE MILHO NORMAL, CEROSO E COM ALTO TEOR DE AMILOSE, ADICIONADOS DE GOMAS GUAR E XANTANA, DURANTE OS PROCESSOS DE CONGELAMENTO E DESCONGELAMENTO	75
RESUMO	75
ABSTRACT	76
1. INTRODUÇÃO	77
2. MATERIAL E MÉTODOS	78
2.1 Material	78
2.2 Preparação dos géis de amido de milho normal e ceroso	79
2.3 Preparação do gel de amido com alto teor de amilose	79
2.4 Metodologia de determinação da sinérese dos géis submetidos a ciclos de congelamento e descongelamento	79
2.5 Análise Estatística	80
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
4. CONCLUSÕES	86
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
 CAPÍTULO V	 89
INTERAÇÃO DAS GOMAS GUAR E XANTANA NOS GÉIS DE AMIDO DE MILHO NORMAL, CEROSO E COM ALTO TEOR DE AMILOSE	89
RESUMO	89
ABSTRACT	90
1. INTRODUÇÃO	91
2. MATERIAL E MÉTODOS	93
2.1 Material	93
2.2 Preparação dos géis de amido de milho e determinação da dureza dos géis	93
2.3 Difração de raio-X	94
2.4 Hidrólise enzimática <i>in vitro</i>	95
2.5 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....	95
2.6 Espectrometria no infravermelho	96
2.7 Análise estatística	96
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	96
3.1 Dureza dos géis	96
3.2 Difração de raio-X	100
3.3 Hidrólise enzimática	103
3.4 Espectrometria no infravermelho	105
4. CONCLUSÕES	112
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
 CONCLUSÃO GERAL	 116
 ANEXOS	 118

RESUMO GERAL

O amido é utilizado como agente gelificante na indústria de alimentos. Devido a diversidade de textura que pode ser obtida com o amido, ele é usado para produtos que vão desde sopas líquidas até pudins com consistência sólida, mas é nos produtos de panificação que adquire maior importância, por ser um componente presente naturalmente nas farinhas de cereais. A incorporação de gomas em suspensões de amido modifica as propriedades reológicas, causa aumento da viscosidade, melhora a textura e aumenta a retenção de umidade. O objetivo do presente trabalho foi estudar as interações físico-químicas que ocorrem entre o amido de milho e as gomas guar e xantana. Foram avaliadas suspensões a 10 % de amido de milho normal, amido de milho ceroso e amido de milho com alto teor de amilose, contendo goma guar e goma xantana nas concentrações de 0,15; 0,50; 0,85 e 1 %. Na tentativa de conhecer as interações foram realizadas análises térmicas, análise das propriedades de pasta, avaliação de dureza do gel, difractometria de raio-x, estabilidade à ciclos de congelamento-descongelamento, resistência à hidrólise enzimática (α -amilase) e espectrometria no infravermelho. As gomas guar e xantana modificaram as propriedades de pasta e térmicas dos amidos avaliados, as alterações verificadas foram dependentes do tipo de amido e de goma utilizados. A goma xantana conferiu maior estabilidade ao cisalhamento e ao aquecimento e reduziu a retrogradação do amido de milho normal e ainda, aumentou a entalpia de gelatinização dos amidos. As gomas aumentaram a estabilidade dos géis submetidos a ciclos de congelamento e descongelamento em proporções diferentes, a goma xantana promoveu uma redução de sinérese maior do que a goma guar. Nos géis de amido de milho normal e com alto teor de amilose armazenados sob refrigeração, a adição da goma xantana melhorou a textura e minimizou os efeitos da retrogradação. Verificou-se também, que os géis do amido com alto teor de amilose apresentaram-se mais rígidos que os demais e que a adição da concentração mínima desta goma reduziu significativamente a sua força. A goma xantana também diminuiu a dureza dos géis do amido ceroso, porém com uma intensidade menor devido à menor retrogradação verificada para este amido. Nos géis de amido com alto teor de amilose adicionados da goma guar, observou-se que não houve diminuição da dureza dos géis. A

adição das gomas não alterou o padrão de difração de raio-x dos géis dos amidos estudados. Os géis do amido normal adicionados de 1 % das gomas guar e xantana foram menos hidrolisados, se comparados ao gel controle. No amido com alto teor de amilose, verificou-se que a goma guar exerceu ação protetora à hidrólise, e no gel de amido ceroso essa proteção foi ocasionada pela goma xantana. Pelos espectros de absorção no infravermelho, verificou-se que as interações mais importantes entre as gomas e os amidos foram as interações de hidrogênio, visualizadas na região entre 2500 a 3650 cm^{-1} . Mostrou-se que no gel retrogradado, o aumento da água livre foi dependente do tipo de amido e da goma, tendo respostas distintas entre eles: (i) a goma guar aumentou a água livre no amido de milho normal e com alta amilose; (ii) a goma xantana diminuiu a água livre nos amidos de milho normal, com alta amilose e ceroso. De acordo com o estudo desenvolvido, pode-se propor a hipótese de que a interação entre o hidrocolóide e o amido seja mais uma interação física (interações de hidrogênio) do que uma interação química, já que não foi verificado o aparecimento de ligações químicas diferentes nos géis dos amidos adicionados de hidrocolóides.

SUMMARY

Starch is used as a gelling agent in the food industry. Due to the diversity of textures that can be obtained using starch, it is used in products from liquid soups to desserts with a solid consistency, however it is in bakery products that starch has the greatest importance, as it is a naturally present component of cereal flours. The incorporation of gums to starch suspensions modifies their rheological properties, increasing viscosity, improving texture and increasing moisture retention. The aim of the present work was to study the physico-chemical interactions that occur between corn starch and guar and xanthan gums. Suspensions of 10 % normal, waxy and high amylose corn starch, containing guar gum and xanthan gum in concentrations of 0.15; 0.50; 0.85 and 1 % were evaluated. In a tentative to elucidate these interactions were carried out thermal analyses, pasting properties analysis, texture evaluation, X-ray diffraction, stability to freeze-thaw cycles, resistance to enzymatic hydrolysis (α -amylase) and infra-red spectroscopy. Guar and xanthan gums modified the pasting and thermal properties of the evaluated starches and these were depends of the type

of starch and of the gum used. Xanthan gum increased stability to mechanical agitation and heating and reduced retrogradation of normal corn starch, and promoted a slight increase in gelatinization enthalpies of the starches. The gums increased stability to freeze and thaw processes at different levels, the xanthan gum promoted more reduced in syneresis than the gels with guar gum. In the normal and high amylose corn starch gels, stored refrigerated, the addition of xanthan gum improved texture and minimized the effects of retrogradation. It was also observed that the high amylose gels were more rigid than the others and that the addition of xanthan gum at the minimum concentration used reduced their force significantly. This gum also improved the texture of waxy corn starch gels, however, at a lower intensity due to the lower trend to retrograde verified for this starch. There were no reduction in the force of the gels prepared with high amylose starch and guar gum during storage. The addition of guar and xanthan gums to the starch gels did not modify their X-ray diffraction patterns. The gels of normal corn starch with 1 % added xanthan and guar gums were hydrolyzed less when compared to the control gel. Guar gum had a protective action against hydrolysis of high amylose starch and xanthan gum protected waxy corn starch. From the infra-red absorption spectra it could be observed that the most important interactions between the gums and the starches are hydrogen bonds, visualized in the region between 2500 and 3650 cm^{-1} , demonstrating that in the retrograded gels the increase of unbound water depends of the type of starch and of the gum, with different responses: (i) guar gum increased unbound water in normal and high amylose maize starches, however it is not detrimental to waxy maize starch; (ii) on the other hand, xanthan gum reduced unbound water in normal, waxy and high amylose maize starches.

INTRODUÇÃO GERAL

O amido é um dos hidrocolóides mais utilizados na indústria de alimentos devido a sua abundância e baixo custo. É utilizado como ingrediente em vários alimentos, por ser um agente espessante, gelificante, estabilizante e substituto de gordura. A indústria alimentícia vem fazendo uso de hidrocolóides não-amiláceos, que melhoram as propriedades reológicas e de textura dos alimentos, aumentam a retenção de umidade e mantêm a qualidade tecnológica dos produtos durante o armazenamento (Funami et al., 2005). Vários estudos tem sido conduzidos para esclarecer o efeito exercido pelo hidrocolóide na reologia e nas modificações de textura de alimentos à base de amido. A maioria dos estudos foram conduzidos para o entendimento do efeito dos hidrocolóides nos processos de gelatinização e retrogradação do amido (Yoshimura et al., 1996; Gudmundsson et al., 1991; Funami et al., 2005), aumento da capacidade de absorção de água e maior estabilidade nos ciclos de congelamento e descongelamento (Lee et al., 2002).

O grânulo de amido é uma partícula semi-cristalina composta pelos polissacarídeos amilose e amilopectina. A amilose é uma macromolécula essencialmente linear, formada por unidades de D-glicose unidas por ligações α -1,4. A amilopectina, no entanto, é uma macromolécula extremamente ramificada formada por unidades de D-glicose unidas por ligações α -1,4 e α -1,6. A massa molecular da amilose é menor que 10^6 g mol⁻¹, enquanto que o da amilopectina se situa entre 10^6 e 10^7 g mol⁻¹ (Miles et al., 1985). Estes dois componentes do amido estão associados por ligações de hidrogênio, formando micelas semi-cristalinas com orientação radial, que apresentam áreas de birrefringência (cristalina) amorfas (Christianson et al., 1981). As regiões semi-cristalinas possuem partes que são insolúveis em água e compostas principalmente por moléculas de amilopectina bastante ramificadas, com grau de polimerização de aproximadamente 15-20. Ao contrário, as regiões amorfas, onde ocorre a dispersão de água e as reações químicas, são formadas pelas moléculas de amilose de hélice simples (Zobel & Stephen, 1995).

Os grânulos de amido em excesso de água absorvem uma quantidade de água muito superior ao seu tamanho, durante o aquecimento. Este é o fenômeno denominado gelatinização, que envolve perda irreversível da estrutura molecular ordenada ou cristalinidade do grânulo de amido (Ciacco & Cruz, 1982). Quando os grânulos de amido

são aquecidos em suspensão, ocorre não apenas uma hidratação progressiva e um intumescimento, mas também uma ruptura das ligações de hidrogênio no grânulo de amido, sendo mais rápida nas regiões amorfas do que nas regiões cristalinas (Christianson et al., 1981). Esta mudança estrutural vem acompanhada pela separação das moléculas de amilose e amilopectina, resultando na lixiviação da molécula de amilose para fora do grânulo, ocorrendo uma separação irreversível de fases, formando-se uma região rica em um dos polímeros e outra deficiente (Miles et al., 1985).

Durante o armazenamento da pasta de amido gelatinizada, as moléculas amilose e amilopectina se rearranjam e a rigidez do sistema aumenta. Este é o fenômeno de retrogradação, que ocorre em dois estágios. No primeiro, ocorre um rearranjo molecular entre as cadeias de amilose, nas primeiras horas após o gel ter sido formado. No segundo estágio ocorre a recristalização da amilopectina, que precisa de vários dias ou semanas e é termicamente reversível com aquecimento a 100 °C (Biliaderis, 1992). Pode-se considerar que o gel de amido é um material composto, onde a fase contínua formada pela matriz de amilose é interceptada pelas moléculas de amilopectina. A reordenação da amilopectina durante o armazenamento aumenta a interpenetração na matriz de amilose, o que aumenta a rigidez do sistema. Vários fatores, incluindo as propriedades reológicas da fase contínua, o volume dessa fração, a forma, a deformação da fase dispersa e, ainda, as interações entre estas duas fases, estão associados com as propriedades mecânicas dos géis de amido (Leloup et al., 1992).

As interações sinérgicas que ocorrem entre o amido e os hidrocolóides aumentam a viscosidade da pasta de amido durante o aquecimento e diminuem a retrogradação dos géis durante o armazenamento. Estas interações têm sido bastante estudadas pela importância comercial dos produtos alimentícios industrializados que contêm amido. Existe um potencial de redução de custos na produção destes alimentos e também de manutenção da qualidade em geral durante o armazenamento com a utilização dos hidrocolóides. Para entender o efeito dos hidrocolóides sobre o amido, os experimentos são realizados usando como modelo um sistema aquoso de amido/hidrocolóide.

No presente estudo foram feitas combinações de amido de milho com diferentes teores de amilose (normal, ceroso e com alto teor de amilose) com as gomas guar (não-iônica) e xantana (aniônica), para investigar a influência das gomas: (1) nos processos de

gelatinização e retrogradação dos amidos; (2) na estabilidade dos géis de amido em temperaturas de congelamento; (3) na estabilidade dos géis de amido em temperaturas de refrigeração; (4) na resistência dos amidos à hidrólise enzimática. O objetivo do presente estudo foi obter mais informações sobre as interações que ocorrem entre o amido e hidrocolóides e avaliar a potencialidade do uso das gomas guar e xantana como melhoradores de textura em alimentos à base de amido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BILIADERIS, C.G. Structures and phase transitions of starch in food systems. **Food Technology**, Chicago, v.46, n.6, p.98-109, 1992.
2. CHRISTIANSON, D.D.; HODGE, J.E.; OSBORN, D.; DETROY, R.W. Gelatinization of wheat starch as modified by xanthan gum, guar gum and cellulose gum. **Cereal Chemistry**, v.58, n.6, p.513-517, 1981.
3. CIACCO, C.F.; CRUZ, R. **Fabricação do amido e sua utilização**. São Paulo: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo, 1982. 152p.
4. FUNAMI, T., KATAOKA, Y., OMOTO, T., GOTO, Y., ASAI, I., NISHINARI, K. Effects of non-ionic polysaccharides on the gelatinization and retrogradation behavior of wheat starch. **Food Hydrocolloids**, v.19, p.1-13, 2005.
5. GUDMUNDSSON, M., ELIASSON, A.C.L., BENGTSSON, S., AMAN, P.U. The effects of water soluble arabinoxylan on gelatinization and retrogradation of starch. **Starch**, v.43, p.5-10, 1991.
6. LEE, M.H.; BAEK, M.H.; CHA, D.S.; PARK, H.J.; LIM, S.T. Freeze-thaw stabilization of sweet potato starch gel by polysaccharide gums. **Food Hydrocolloids**, v.16, p.345-352, 2002.

7. LELOUP, V.M., COLLONA, P., RING, S.G., ROBERTS, K., WELLS, B. Microstructure of amylose gels. **Carbohydrate Polymers**, v.18, p.189-197, 1992.
8. MILES, M.J.; MORRIS, V.J.; ORFORD, .D.; RING, S.G. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. **Carbohydrate Research**, v.135, p.271-281, 1985.
9. YOSHIMURA, M., TAKAYA, T., NISHINARI, K. Effects of konjac-glucomannan on the gelatinization and retrogradation of corn starch as determined by rheology and differential scanning calorimetry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.44, p.2970-2976, 1996.
10. ZOBEL, H.F., STEPHEN, A.M. Structure, analysis, and application. In A.M. Stephen (Ed.), (pp.19-66). **Food polysaccharides and their applications**. Chapter 2. New York: Marcel Dekker, 1995.

CAPÍTULO I

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 AMIDO

O amido é um polissacarídeo de reserva presente nos tecidos fotossintéticos de muitos tipos de sementes, raízes e tubérculos. Nos cereais, corresponde de 50 a 80 % dos seus constituintes, nos legumes de 25 a 50 % e nas raízes e tubérculos de 60 a 95 % (Ciacco & Cruz, 1982).

O amido é formado por amilose e amilopectina, que têm como unidade estrutural a glicose. A amilose é um polímero de cadeia linear, constando entre 500 e 2000 unidades de glicose ligadas entre si através de ligações α -1,4 e possui baixa solubilidade em água fria (Figura 1). A amilopectina representada na Figura 2, é um polímero de cadeia altamente ramificada, constituído por pequenas cadeias de amilose que contem entre 25 e 30 unidades de glicose, ligadas entre si através de ligações α -1,6, apresentando tamanho maior que a amilose devido as suas ramificações, e boa solubilidade em água (Sharma, 1981).

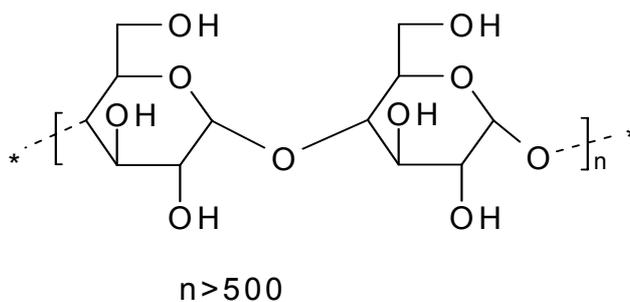


Figura 1. Unidade estrutural da molécula de amilose (Solomons & Fryhle 2000)

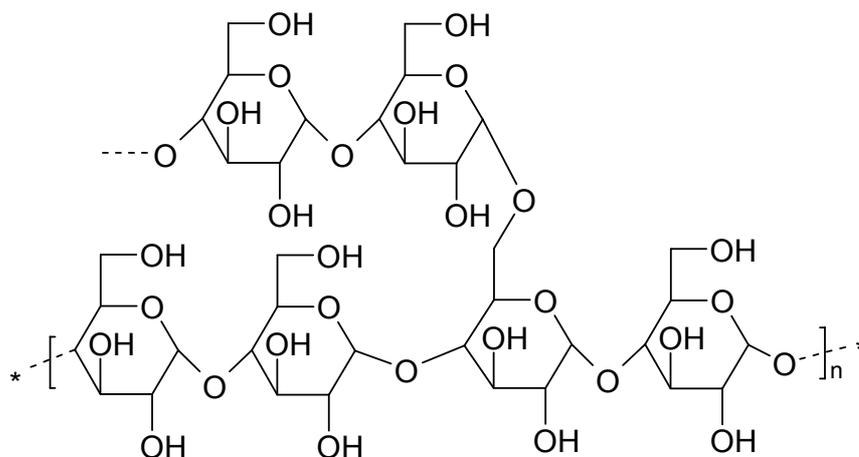


Figura 2. Unidade estrutural da molécula de amilopectina (Solomons & Fryhle 2000)

O teor de amilose nos grânulos de amido varia de acordo com a fonte vegetal de origem, mas, geralmente, encontra-se nos intervalos de 20 a 30 % em amidos normais de cereais. O amido de milho contém entre 25 e 28 % de amilose, enquanto o de mandioca possui apenas 17 %. Alguns cultivares de milho, cevada e arroz, referidos pelo termo ceroso *waxy*, são constituídos por amilopectina, enquanto outros amidos possuem teores de amilose acima de 50 % e são denominados *high-amylose* (Lineback, 1984). Estes amidos, por apresentarem diferentes teores de amilose, possuem propriedades funcionais distintas. O amido de milho normal é bastante utilizado em sopas desidratadas e molhos que requerem viscosidade à quente e se caracteriza pela formação de um gel consistente. Para produtos que necessitam de armazenamento sob refrigeração este amido não é indicado devido à sinérese (liberação de água), consequência do fenômeno de retrogradação. Nesses casos, é mais indicado o uso do amido de milho ceroso, por apresentar maior estabilidade a frio, pelo fato de praticamente não possuir amilose. Os géis feitos com amido ceroso são fracos, altamente viscosos no cozimento, claros e coesivos (Parker & Ring, 2001; Bahnssey & Breene, 1994). Os amidos *high-amylose* gelificam e formam filmes com facilidade devido ao alto conteúdo de amilose (Collona et al., 1992). Por isso, amidos *high-amylose* são usados principalmente em produtos como *nuggets*, aos quais confere crocância e previne a penetração excessiva de óleo durante a fritura. Também são utilizados na indústria de balas de goma, onde contribuem com 25-50 % do total de amido utilizado nas formulações.

Os grânulos de amido têm estruturas ordenadas que são semi-cristalinas e birrefringentes e, quando observados sob luz polarizada, apresentam a típica cruz de Malta. Os grânulos apresentam níveis de cristalinidade diferentes, na faixa de 15 a 45 % (Zobel, 1984). Eles estão organizados em regiões amorfas e em regiões de maior ou menor cristalinidade. Muitas tentativas têm sido feitas para explicar a cristalinidade do amido. Segundo Lineback (1984), a amilopectina é a responsável pela cristalinidade do amido, não existindo evidências que a amilose participe das regiões cristalinas. Os autores mostram, como suporte dessa teoria, o fato dos amidos cerosos apresentarem difractogramas de raio-x similares aos do amido normal, enquanto que os amidos com alto teor de amilose exibem baixa cristalinidade.

O fenômeno de gelatinização do amido ocorre quando os grânulos são aquecidos em água à temperatura característica para cada fonte de amido, que varia de 60 a 70 °C. Nessas condições, os grânulos incham irreversivelmente para um tamanho muitas vezes maior que seu tamanho original. Com a gelatinização, a birrefringência e a cristalinidade desaparecem (Miles et al., 1985).

Durante o processo de gelatinização, parte dos grânulos continua a intumescer e outros se rompem. Até uma determinada temperatura, o intumescimento prepondera, causando aumento na viscosidade da dispersão. Com a agitação mecânica, há o rompimento da estrutura granular e a viscosidade decresce. Assim, durante o aquecimento ocorre progressivo aumento da viscosidade, indicando preponderância do intumescimento sobre o rompimento da estrutura granular. Após este ponto, a viscosidade começa a decrescer, em decorrência da preponderância do rompimento da estrutura granular, que torna-se mais frágil com o inchamento (Ciacco & Cruz, 1982).

A dispersão de amido gelatinizada é formada por uma estrutura composta por uma fase dispersa e uma fase contínua, com os grânulos intumescidos mergulhados em uma matriz macromolecular (Leloup et al., 1992; Miles et al., 1985). A proporção de moléculas de amilose e amilopectina influencia a formação da estrutura da rede de amido. Quando a relação amilose e amilopectina excede determinada proporção, a amilose forma uma estrutura de rede contínua (Leloup et al., 1992). Estudos de géis com amilose pura revelou uma estrutura com macroporos, onde os fragmentos da amilose aparecem parcialmente organizados em cristais do tipo B, separados por uma região amorfa (Gidley, 1989).

Após a gelatinização, os polímeros que constituem o amido têm tendência a se associarem através de ligações de hidrogênio, formando zonas mais organizadas. Essa reassociação de amilose, amilopectina e grânulos inchados, forma uma rede tridimensional, constituída por zonas mais organizadas, muitas vezes cristalinas, e outras amorfas. Este fenômeno é conhecido como retrogradação, tendo influência na textura, solubilidade, susceptibilidade a enzimas, entre outros (Biliaderis, 1992).

A estrutura molecular desenvolvida no gel ou sol de amilose e amilopectina formado tem sido objeto de vários estudos. De acordo com Biliaderis (1992), a retrogradação do amido ocorre através de dois processos cinéticos distintos. No primeiro, uma rápida recristalização da amilose através da formação de segmentos de cadeia de dupla hélice que são formados por agregação hélice-hélice. No segundo processo cinético ocorre lenta recristalização das pequenas cadeias de amilopectina.

Enquanto para os géis de amilose a rigidez da rede se desenvolve rapidamente e depende pouco da temperatura de armazenamento, a retrogradação da amilopectina é um processo lento e mais sensível à temperatura e requer altas concentrações de polímeros (Biliaderis, 1992).

O amido é utilizado na indústria de alimentos como agente gelificante e muitas vezes, classificado como hidrocolóide. Uma das vantagens do seu uso é a fácil dispersão em água fria e o aumento de viscosidade com o aquecimento, causado pelo intumescimento. Uma boa estabilidade durante o armazenamento é fundamental para todos os alimentos. No caso dos alimentos que contêm amido, pode ocorrer o fenômeno da retrogradação, que resulta em deterioração da textura e aparecimento de turbidez nos produtos. A resolução deste problema ocorre, em geral, pela modificação química dos amidos, que normalmente são transformados em inter cruzados (Sanderson, 1996).

1.2 HIDROCOLÓIDES

Os hidrocolóides são polissacarídeos de alta massa molecular, geralmente com traços de proteínas, de ocorrência natural, solúveis em água e com propriedades espessantes e/ou gelificantes em condições específicas (Stauffer, 1985).

Glicksman (1991) classificou os hidrocolóides de acordo com sua origem (Tabela 1) e também relacionou suas propriedades funcionais (Tabela 2).

Tabela 1-Classificação dos hidrocolóides de acordo com sua origem.

Exudadas	Extratos	Farinhas	Fermentação	Semi sintética	Sintéticos
Plantas	Algas marinhas	Sementes	Xantana	Derivados de celulose	Polivinil-pirrolidina (PVP)
Arábica	Agar	Locusta/Jataí	Gellana	Carboximetilcelulose	
Ghatti	Alginatos	Guar	Pullulana	Metilcelulose	
Karaya	Carragenas	Tara	Dextrana	Hidroxiopropilmetilcelulose	Álcool
Tragacante	Furcellarana	Tamarindo	Sclero-glicana	Hidroxiopropilcelulose	Polivinil (PVA)
	Plantas	Amidos-cereais		Hidroxiethylcelulose	Polímeros de polietileno glicol
	Pectina	Milho		Derivados de Amido	
	Hemi-celuloses	Trigo		Hidroxiopropilamido	
		Arroz		Amido fosfatado	
	Cereal	Amido ceroso		Amido succinato	
	β glucanas			Amido acetilado	
	Pentosanas	Raízes e Tubérculos		Propilenoglicol	
	Animal	Amido de mandioca		Alginato	
	Gelatina	Amido de batata		Pectina-BM	
				Hidroxiopropilguar	

Fonte: Glicksman (1991)

Os hidrocolóides são utilizados para aumentar a viscosidade de um sistema aquoso, mas, além disto, melhoram a textura e o corpo do alimento, evitando a separação do material disperso. Em outras palavras, eles estabilizam suspensões (sólidos dispersos em água), emulsões (óleo disperso em água) e espumas (gás disperso em água). A capacidade dos hidrocolóides de se ligar com a água aumenta a estabilidade dos produtos que os contêm durante ciclos de congelamento e descongelamento e diminui a sinérese (liberação da água durante o armazenamento) (Sanderson, 1996).

Tabela 2 -Propriedades funcionais dos hidrocolóides.

Função	Exemplo de aplicação
1. Adesivo	Glacês para cobrir bolo
2. Agente ligante	Ração para animais
3. Inibidor de cristalização	Sorvetes, xaropes, alimentos congelados
4. Agente de clarificação	Cervejas, vinhos
5. Agente turvador	Bebidas e sucos de frutas
6. Agente de revestimento (cobertura)	Confeitaria
7. Emulsificante	Molhos para saladas
8. Agente encapsulante	Aromas
9. Substituto de gordura	Sorvetes e produtos de panificação
10. Formador de filme	Filme de cobertura para salsichas
11. Agente floculante	Vinho
12. Estabilizador de espuma	Crems e bebidas
13. Agente gelificante	Pudins, sobremesas e confeitaria
14. Moldador	Balas, doces de goma
15. Protetor de colóides	Emulsões de aroma
16. Estabilizante	Molhos de saladas e sorvetes
17. Agente de suspensão	Achocolatados
18. Inibidor de sinérese	Queijo e alimentos congelados
19. Agente espessante	Cobertura de tortas, pré-mistura de bebidas
20. Agente aerador	<i>Marshmallows</i>

Fonte: Glicksman (1991)

Estudos indicam que os hidrocolóides têm papel importante na saúde humana (Glicksman, 1991). Muitos trabalhos experimentais têm demonstrado que hidrocolóides funcionam fisiologicamente como fibra solúvel, sendo bastante eficazes na redução do nível de colesterol sanguíneo. Outra aplicação que vem sendo estudada é o uso de hidrocolóides que contém manose na formulação de produtos de panificação. A manose atua como inibidor das ligações de gliadina do glúten, podendo ser uma maneira de resolver o problema de muitas pessoas que sofrem de intolerância ao glúten (Brennan et al., 1996).

Segundo Chinnaswamy & Hanna (1993), as propriedades dos hidrocolóides determinam o seu uso em alimentos, porém, a seleção de um hidrocolóide para uma aplicação específica envolve mais que uma avaliação das propriedades funcionais, visto que muitos fatores devem ser considerados para uma seleção correta. Entre esses fatores, destacam-se o tipo de produto em que o hidrocolóide será aplicado (misturas secas, líquidos concentrados, alimentos desidratados, alimentos congelados, alimentos líquidos ou pastosos); a aparência do produto final (porosidade, maciez, brilho, cor e corpo); o custo; a textura; o odor; as propriedades emulsificantes; estabilidade em ácidos; formação de filmes; sinergismo e efeitos antagônicos com outros hidrocolóides; compatibilidade com os outros componentes do sistema; estabilidade à temperatura, umidade e embalagem; susceptibilidade ao ataque de bactérias; compatibilidade com preservantes aprovados e considerações legais. A Tabela 3 apresenta as características principais das gomas mais usadas na indústria de alimentos.

Tabela 3. Características principais de diversas gomas utilizadas na indústria de alimentos

Nome	Principais Constituintes	Fonte	Usos	Propriedades características
Goma guar	Cadeia principal de unidades de D-manopirranose e D-galactopirranose, na proporção de 2:1, unidos por enlaces glicosídicos.	Sementes da <i>Cyamopsis tetragonolobus</i> .	Espessante e estabilizante para sorvetes, molhos e laticínios.	Se dispersa em água fria ou quente formando um sol. Não gelifica. Possui alta viscosidade em baixas concentrações.
Goma locusta (LBG) ou goma jataí	Cadeia principal de unidades D-manopirranose, ligada a resíduos de D-galactopirranose.	Obtido do endosperma de <i>Ceratonia siliqua</i> , da família <i>Luguminosae</i> .	Estabilizante de emulsões, espessante de sorvetes e laticínios. Encapsulante.	Se dispersa em água fria ou quente formando um sol. Sinergismo com carragenas. Não gelifica.
Goma arábica	D-galactopirranose, L-ramnose, L-arabinofuranose, ligada a resíduos de D-galactopirranose.	Exudado de <i>Acacia senegal</i> (L) Willd, e outras espécies da família <i>Leguminosae</i> .	Estabilizante de emulsões, encapsulante.	Bastante solúvel em água. Devido ao seu baixo peso molecular (ao redor de 250.000) e estrutura ramificada, forma soluções pouco viscosas.
Goma Tragacante: -tragantina -bassorim	Fração solúvel em água: resíduos de ácido D-galacturônico e D-xilopirranose. Fração não solúvel em água: L-arabinopirranose, D-xilopirranose e ácido D-galacturônico .	Exudado de <i>Astragalus gummifer</i> Labillardier, ou de espécies asiáticas de <i>Astragalus</i> da família <i>Leguminosae</i> .	Estabilizante de emulsões, espessante.	Em água, forma soluções altamente viscosas mesmo em concentrações baixas. Resistente à ação de ácidos. É uma das poucas gomas exudadas de cor quase branca.
Agar	Agarose: D-galactopirranose ligados 3,6-anidro-L-galactopirranose. Agarpectina: D-galactopirranose, 3,6-anidro-L-galactopirranose, ácido D-glucurônico, ácido pirúvico e sulfato.	Algas marinhas do gênero <i>Gelidium</i> .	Gelificante para doces, massa e carnes.	Insolúvel em água fria, solúvel em água em ebulição. Gelifica formando géis bastante firmes à temperatura ambiente. Seus géis são termorreversíveis. Retrograda.
Carragena	D-galactopirranose e 3,6-anidro-D-galactose. Esterificados com H ₂ SO ₄ .	Algas vermelhas da família das <i>Chondrus crispus</i> e <i>Gigantina mamillosa</i> .	Gelificante para laticínios. Espessante e estabilizante: molhos e sopas.	Solúvel em água ao redor de 80 °C. Gelifica com K ⁺ , formando géis termorreversíveis.
Alginato	Cadeias de ácido D-manurônico e ácido L-gulurônico.	Algas marrons como <i>Laminaria digitata</i> e <i>Macrocystis pyriferra</i> .	Gelificante em laticínios. Estabilizante e espessante.	Insolúvel em água fria. Solúvel em soluções alcalinas. Forma géis com Ca ⁺² e Al ⁺³ .
Goma karaya	Ácido D-galacturônico, além de resíduos de L-ramnopirranose, D-galactopirranose e uma cetohexose.	Exudado da planta <i>Sterculia urens</i> .	Espessante de laticínios. Estabilizante de emulsões.	Absorve grandes quantidades de água. Está substituindo a goma tragacante.
Goma xantana	D-glucopirranose, D-manopirranose e ácido D-glucurônico, na proporção de 2,8:3,0:2,0; contém ainda grupos acetílicos e resíduos de ácido pirúvico.	Produto da fermentação de um substrato contendo D-glucose com <i>Xanthomonas campestris</i> .	Estabilizante e espessante. Muito usada em molhos para saladas.	Solúvel em água fria ou quente. Solução viscosa pouco afetada pelo pH e pela temperatura. Não gelifica. Comportamento pseudoplástico.

Fonte: Pasquel (1999).

1.2.1 GOMA GUAR

A goma guar é extraída do endosperma das sementes de *Cyamopsis tetragonolobus*, cultivada na Índia e Paquistão. É formada por cadeias lineares de unidades de D-manopiranosil ligadas entre si através de ligações β -1,4 e unidades de D-galactopiranosil, ligadas entre si por ligações α -1,6 (Goldstein et al., 1973). A estrutura molecular está representada na Figura 3.

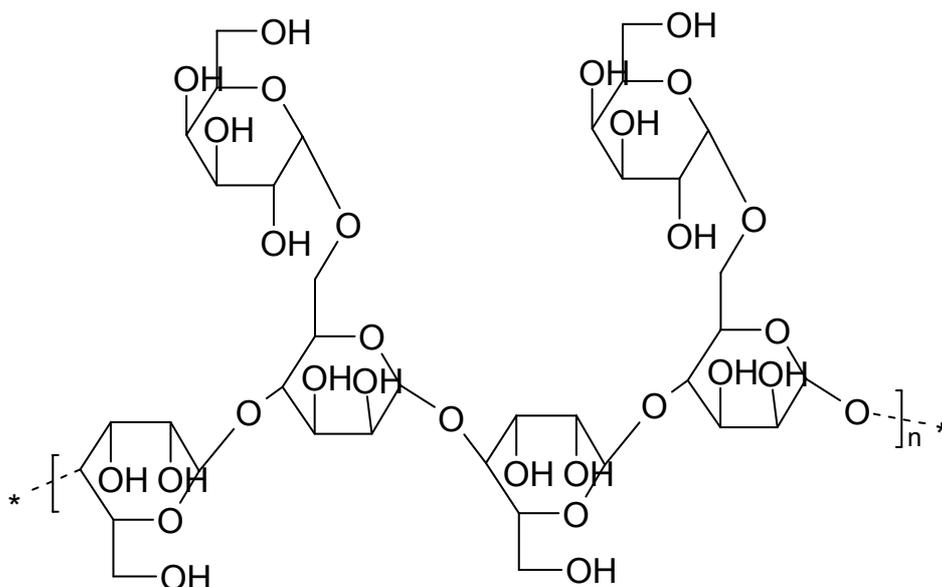


Figura 3. Estrutura química da goma guar (Munhoz , 2003).

Esta goma forma dispersões coloidais quando hidratada em água fria. Devido à natureza não iônica da goma guar, sua compatibilidade com sais abrange uma larga faixa de concentração de eletrólitos. Entretanto, altas concentrações (acima de 5 %) de sais multivalentes afetam a hidratação e produzem gel. A natureza não-iônica da molécula de goma guar torna-a estável na faixa de pH entre 1,0 e 10,5, sendo que a taxa ótima de hidratação ocorre em uma faixa de pH entre 7,5 e 9,0 (Goldstein et al., 1973).

Após o amido, a goma guar é o hidrocolóide mais utilizado na indústria de alimentos, principalmente devido ao seu menor custo. Dentre as galactomananas é a que possui o maior grau de substituição. Ela interage sinergicamente com a goma xantana, aumentando consideravelmente a viscosidade do sistema (Sanderson, 1996).

A goma guar é utilizada em bolos para aumentar a viscosidade e o volume e para a obtenção de boa estrutura celular. Juntamente com amido modificado e emulsificantes, a

goma guar é usada para substituição de gordura em bolos, sendo que o fator limitante é o sabor residual que confere aos produtos (Waring, 1988).

Esta goma também é muito utilizada em aplicações onde é necessário espessamento, estabilização, controle de viscosidade, suspensão e formação de corpo, modificação de textura e consistência e retenção de água. Em laticínios, como queijos processados, fornece uma textura macia e reduz a sinérese. Também contribui para a alta capacidade de retenção de água em produtos de carne moída, carnes enlatadas, ração animal e glacês.

1.2.2 GOMA XANTANA

A goma xantana é um polissacarídeo extracelular produzido por *Xanthomonas campestris*. Ele é constituído por uma cadeia principal de unidades de D-glucose unidas entre si por ligações β -1,4, com resíduos alternados de D-manose e ácido D-glicurônico, na proporção molar de 2:1, formando a cadeia lateral, possuindo, ainda, grupos acetil e pirúvico (Jansson et al., 1975). Por causa dessa estrutura, a molécula de goma xantana possui comportamento reológico pseudoplástico e é solúvel em água fria. A estrutura molecular está representada na Figura 4.

Este biopolímero tem sido bastante utilizado em alimentos, no Brasil e no mundo, tendo sido aprovado pelo FDA (*Food and Drug Administration*) em 1969. Devido à grande aplicabilidade industrial da goma xantana, pesquisas vêm sendo desenvolvidas para otimizar as condições de crescimento celular, de produção, de recuperação, e de purificação deste exopolissacarídeo.

A goma xantana apresenta as seguintes propriedades em solução:

- aumento da viscosidade na presença de sais, que estabilizam a conformação em bastão;
- alta pseudoplasticidade;
- viscosidade elevada em repouso e baixa sob cisalhamento, como resultado de interações moleculares fracas em concentrações baixas;
- viscosidade estável em altas temperaturas e em ampla faixa de pH;
- efeito sinérgico com as gomas guar e locusta provocando aumento na viscosidade.

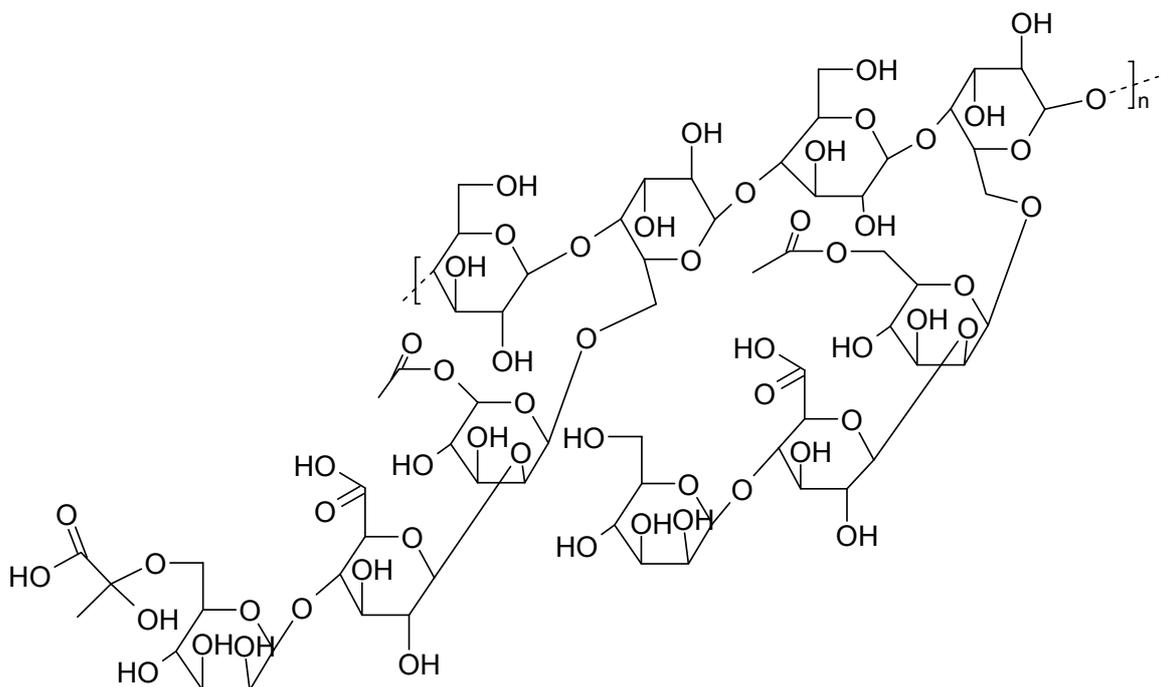


Figura 4. Estrutura química da goma xantana (Sanderson, 1982).

Estas propriedades são largamente utilizadas em alimentos. A goma xantana dispersa-se rapidamente em água fria ou quente, obtendo-se assim alta viscosidade (Igoe, 1982). Devido a sua rápida hidratação em diferentes meios, especialmente à temperatura ambiente, a goma xantana é muito efetiva em misturas instantâneas, onde sua função é espessar, sustentar e dar corpo aos produtos (Imeson, 1997). Ainda, é estável ao ataque enzimático e, praticamente, não é degradada pelo tratamento térmico como a esterilização (Sanderson, 1982).

Em panificação, a goma xantana é utilizada em pequenas concentrações e seu comportamento pseudoplástico é importante durante o preparo da massa, em etapas como bombeamento, mistura e moldagem. Ela também aumenta a homogeneidade da massa, reduzindo a formação de grumos (Collar et al., 1999).

1.3 INTERAÇÕES ENTRE AMIDO E HIDROCOLÓIDES

O principal efeito produzido pelos hidrocolóides é o retardo da retrogradação da amilose pela formação de complexos entre estes e as cadeias da amilose. A incorporação de hidrocolóides em soluções de amido modifica as propriedades reológicas e causa aumento da viscosidade. Por este motivo, as gomas são utilizadas para conferir estabilidade a produtos como pudins e sobremesas. Estudos sobre a interação de amido de milho (suspensão a 5 %) e goma guar e goma jataí, nas concentrações de 0-0,2 %, mostraram que, à medida que aumenta a concentração dos hidrocolóides diminui a temperatura de gelatinização e aumenta a viscosidade a frio da solução (Sudhakar et al., 1996).

Alloncle & Doublier (1991), em estudo sobre as propriedades viscoelásticas de géis de amido de milho com hidrocolóides, utilizaram suspensão de amido a 4 % com hidrocolóides (goma guar, goma jataí e goma xantana), nas concentrações de 0,1 e 0,5 %, e verificaram que o sinergismo que ocorre entre o amido e os hidrocolóides depende principalmente da estrutura química e das propriedades reológicas dos hidrocolóides.

Rojas et al. (1998) estudaram as propriedades de pasta de sistemas contendo farinha de trigo e hidrocolóides (goma guar, pectina, alginato, kapa carragena, xantana e hidroxipropilmetilcelulose, em concentrações de 0,5 a 1 %, em base de farinha de trigo). Para verificar a influência destes hidrocolóides sobre as propriedades da farinha foram utilizados a amilografia (amilógrafo Brabender) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Os autores concluíram que a adição dos hidrocolóides modifica os parâmetros amilográficos nas concentrações estudadas, principalmente, na concentração de 1 %, e o nível do efeito dessas modificações também depende da estrutura química do hidrocolóide adicionado. Em geral, o maior efeito sobre as propriedades de pasta da farinha foi promovido por alginato, K-carragena e goma xantana. Estes hidrocolóides elevaram a viscosidade máxima e diminuíram a temperatura de pasta e a retrogradação do amido.

Sudhakar et al. (1996) citam que interações entre amido e hidrocolóides já tem ampla aplicação na indústria de alimentos. Estes autores realizaram um estudo sobre o efeito da sacarose em sistemas de interação amido de milho-goma xantana e amido de milho-goma guar. As alterações resultantes foram interpretadas com respeito à temperatura

de gelatinização e à viscosidade do gel frio, onde o sistema amido-hidrocolóide atua como estabilizante e inibidor de sinérese.

Christianson et al. (1981) realizaram um estudo sobre os efeitos da combinação de amido de trigo com goma xantana, goma guar e celulose nas propriedades de gelatinização. Foi verificado, através de curvas do visco-amilógrafo Brabender e curvas de um viscosímetro industrial, um substancial aumento da viscosidade máxima do amido de trigo. As dispersões amido-guar e amido-xantana apresentaram um efeito sinérgico na viscosidade, que permaneceu estável à temperatura ambiente. Esta viscosidade estável, segundo os autores, sugere que fortes associações de amido solúvel (amilose) com gomas são desenvolvidas durante o processo de gelatinização. O comportamento reológico da pasta amido-xantana mostrou pseudoplasticidade, enquanto que a pasta amido-goma guar mostrou alguma resistência à agitação mecânica.

Sanderson (1982) estudou a interação da goma xantana com o amido e observou que na presença da goma xantana a temperatura na qual ocorre o aumento inicial da viscosidade é mais baixa em comparação à temperatura observada para o amido sem a goma. Observou, ainda, que o pico de viscosidade, tanto para o amido, quanto para as misturas de amido com xantana, ocorre à mesma temperatura, isto é, o máximo de viscosidade é atingido em ambos os casos, após a mesma energia fornecida. Segundo o autor, a exata influência da goma xantana na temperatura de gelatinização do amido ainda não é conhecida, porém existem indicações de que a presença de altos níveis de hidrocolóides (1 %) provoca uma diminuição na temperatura de gelatinização, o que pode ser observado através de medidas de birrefringência e DSC.

Kruger et al. (2003) estudaram sistemas aquosos compostos por amido de milho (10 % p/p) e sacarose (15 % p/p), adicionados das gomas guar, xantana e alginato de sódio (1 % p/p). Os autores testaram os efeitos das gomas sobre o intumescimento dos grânulos, a temperatura de gelatinização e o comportamento viscoelástico dos géis. Os géis adicionados das gomas mostraram uma taxa de transferência de calor menor durante a gelatinização, o inchamento dos grânulos foi reduzido devido à diminuição da mobilidade das moléculas de água. A sacarose aumentou a temperatura de gelatinização do amido, medido no DSC, porém as gomas não alteraram a temperatura e a entalpia de gelatinização.

Gonera & Cornillon (2002) utilizaram DSC-modulado, RMN (ressonância magnética nuclear) e microscopia confocal para estudar a gelatinização dos amidos de milho normal e ceroso e do amido de batata. Os efeitos da adição de açúcar (glicose) e das gomas guar e xantana foram analisados em termos de mudanças na temperatura de gelatinização e mobilidade molecular. Com a goma xantana foram observadas mudanças drásticas de mobilidade do sistema antes da gelatinização, decorrentes da adsorção da goma na superfície do grânulo de amido, resultado também observado pela microscopia.

Ferrero et al. (1993) realizaram um estudo sobre o efeito da goma xantana no congelamento de pastas de amido de milho e de trigo. Utilizaram 10 % (p/p) de amido e adicionaram 0,3 % de xantana e estudaram os efeitos através de sucção capilar, microscopia, viscosidade e calorimetria diferencial de varredura. Segundo estes autores, o congelamento tem um efeito significativo na deterioração das pastas de amido. Quanto mais alta a taxa de congelamento, menor a produção de exudado e melhores as características de textura. A estrutura esponjosa observada com taxas de congelamento menores que 10 mm.h^{-1} , pode ser atribuída à liberação de água causada pelo congelamento lento e formação de grandes cristais de gelo. Quando a goma xantana é adicionada, esta estrutura esponjosa formada devido à retrogradação da amilose é eliminada. Não foi verificado efeito da xantana na formação dos cristais e na retrogradação da amilopectina. Com a adição de xantana houve pequena formação de exsudado, devido, provavelmente, à grande capacidade de retenção de água da goma.

Lee et al. (2002) avaliaram o comportamento de géis de amido de batata doce submetidos a cinco ciclos de congelamento e descongelamento adicionados de várias gomas. A quantidade de goma utilizada foi de 0,3 e 0,6 % e o conteúdo total de sólidos do gel foi de 7 %. Das gomas testadas, o alginato, a goma guar e a goma xantana foram as mais efetivas na redução da sinérese. A adição de 0,6 % da goma guar ocasionou uma sinérese de 33 %, metade do valor obtido para o gel de amido controle (sem goma). A goma xantana a 0,3 %, no entanto, foi mais efetiva que a goma guar na redução da sinérese. A retrogradação induzida pelo congelamento e descongelamento foi retardada pela presença das gomas, onde o alginato de sódio foi mais efetivo que a goma guar e a goma xantana. Ferrero et al. (1994) também verificaram que a adição da goma xantana ao gel de amido reduziu a retrogradação da amilose e, por conseqüência, a sinérese.

Funami et al. (2005), em estudo sobre o processo de gelatinização de suspensões aquosas de amido de trigo e alguns polissacarídeos não-iônicos (goma guar, goma tara, goma jataí e goma konjac) através de medidas reológicas e térmicas, utilizaram gomas com massa molecular que variou de 1,0 a $3,2 \times 10^6$ g mol⁻¹. Os polissacarídeos aumentaram a viscosidade máxima da suspensão de amido de 163 para 231 e de 230 para 437 unidades viscoamilográficas nas concentrações de 0,5 % e 1 %, respectivamente. Das gomas testadas, a ordem do efeito de aumento da viscosidade (jataí>tara>guar), foi justamente o contrário da massa molecular, ou seja, a goma guar, que possui a maior massa molecular, foi a goma que menos aumentou a viscosidade. Com esse resultado, os autores concluíram que as gomas interagem com a amilopectina que apresenta longas cadeias durante o aquecimento, por isso, ocorreu aumento de viscosidade.

Freitas et al. (2003) realizaram medidas reológicas para estudar a interação entre a goma xiloglucana e os amidos de milho com 66 % de amilose (CSM) e com 99 % de amilopectina (CSP) e os resultados mostraram que ocorre interação entre os amidos e esta goma. A presença da goma promoveu um aumento de 75 % e 41,7 % na viscosidade dos amidos CSM e CSP, respectivamente. Os experimentos reológicos mostraram que as interações com a goma ocorrem em proporção maior com o amido CSM, que contém amilose, do que com o amido CSP. A incorporação da goma ao amido CSM aumentou a estabilidade térmica do gel, indicativo da ocorrência de interações estáveis.

Tester & Sommerville (2003) avaliaram o efeito de hidrocolóides sobre a gelatinização, absorção de água e hidrólise enzimática dos amidos de milho de trigo. A hidrólise por (alfa-amilase) e a gelatinização foram avaliadas na presença de cinco hidrocolóides (goma arábica, carragena, goma guar, pectina e goma xantana) em diferentes concentrações. A principal modificação causada pelos hidrocolóides na gelatinização foi com relação à diminuição da mobilidade da fração de água do sistema, causando com isso uma restrição da gelatinização. Pôde-se verificar que a hidrólise dos géis que continham os hidrocolóides foi menor que a do gel feito apenas com amido. Isto se deve ao fato dos hidrocolóides diminuírem a hidratação das regiões amorfas do amido durante a gelatinização, promovendo restrição ao ataque da enzima alfa-amilase.

1.4 APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DOS HIDROCOLÓIDES

Tanto o amido como os hidrocolóides exibem propriedades de fluxo que são muito importantes em várias aplicações industriais, tais como em alimentos, têxteis, dispersão de tintas, cosméticos e produtos de limpeza, pois interferem na qualidade e aceitabilidade de consumo de produtos acabados. Assim, é possível aumentar a quantidade de amidos nativos usualmente utilizados como espessantes, texturizantes e agentes gelificantes se, ao mesmo tempo suprimir algumas propriedades inconvenientes dos amidos nativos (Freitas et al., 2003).

Na tecnologia de alimentos, ajustes específicos de comportamento de fluxo de géis de amido são importantes pois regulam processos de produção e otimizam a aplicabilidade, estabilidade e propriedades sensoriais de um produto final. Mudanças estruturais dependentes do tempo, tais como processos de formação do gel, retrogradação, sinérese, solubilidade, especialmente no caso dos pré-gelatinizados, mostram como o controle do comportamento reológico deve ser conduzido (Freitas et al., 2003).

Existem várias possibilidades de aplicação dos hidrocolóides na tecnologia de alimentos. Laticínios, produtos cárneos e produtos de panificação são um bom exemplo de usos. Estes podem ser produzidos utilizando-se em sua composição uma grande variedade de gomas. Munhoz (2003) estudou a aplicação das gomas guar e xantana em pães de forma e avaliou a influência destas gomas sobre a qualidade dos mesmos. As gomas, aumentam a vida de prateleira dos pães em termos de maciez devido ao aumento da capacidade de retenção de água. Os melhores resultados de textura foram obtidos com a combinação de 0,15 % de goma xantana e 0,85 % de goma guar. Em relação ao volume específico dos pães, os melhores resultados foram obtidos com a utilização de 0,50 % de xantana e 0,50 % de guar. Em geral, a incorporação destes hidrocolóides possibilitou uma melhoria significativa na qualidade dos pães avaliados.

Michniewicz et al., (1993) estudando a adição da goma guar em massa produzida com farinha de trigo forte e fraca verificaram que este hidrocolóide acentuou as propriedades reológicas da massa, promovendo maior desenvolvimento, estabilidade e maciez. Os efeitos foram maiores na farinha de trigo fraca com a adição de 0,5-1,0 % de

goma guar. A goma guar afetou a formação do gel de amido, ocorrendo um decréscimo na temperatura inicial de formação de gel e aumento da temperatura final.

O efeito de hidrocolóides sobre a reologia da massa e sobre a qualidade de pães também foi estudada por Rossel et al. (2001). Foram analisadas as propriedades reológicas da massa e a qualidade final dos pães adicionados das gomas alginato de sódio, k-carragena, xantana e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC). O estudo completo das propriedades reológicas da massa foi realizado utilizando-se farinógrafo, extensógrafo, alveógrafo e reofermentômetro. Das gomas testadas, o alginato e a xantana foram as que mais aumentaram a força da massa. A utilização das gomas aumentou a estabilidade das massas durante a fermentação; resultou em pães de maior volume específico, com exceção do alginato; aumentou a retenção de umidade e a atividade de água. O uso de k-carragena e HPMC na formulação resultou em uma textura dos pães mais macia durante o armazenamento, concluindo que estes hidrocolóides podem ser usados como melhoradores da qualidade dos pães.

French et al. (1985), verificaram a influência positiva da incorporação de hidrocolóides em misturas prontas para a formulação de pães. A goma guar foi adicionada e resultou em pães com uma textura melhor.

Brennan et al. (1996) avaliando a adição de goma guar em pães que foram submetidos à hidrólise enzimática *in vitro* verificaram que a goma reduziu a hidrólise do amido, provavelmente por ter criado uma barreira física que impediu o ataque da enzima alfa-amilase. Esta observação evidenciou a hipótese de que o consumo de pão com goma guar pode levar a uma menor absorção de glicose pelo organismo.

Schwarzlaff et al. (1996) estudaram a aplicação das gomas guar e locusta nos níveis de 2 a 4 % em pães integrais. O maior volume específico dos pães foi obtido com a incorporação de 2 % das gomas. A goma guar interagiu com o amido e ocasionou uma estrutura final do pão de melhor qualidade. A goma locusta também contribuiu para a melhoria da textura dos pães. Porém, a formulação com 4 % de gomas resultou em efeitos negativos sobre a qualidade dos pães que se apresentaram mais firmes, gomosos e de textura inferior.

Guarda et al. (2004) estudaram o efeito dos hidrocolóides (alginato de sódio, xantana, K-carragena e hidroxipropilmetilcelulose-HPMC) sobre a qualidade de pães

frescos e armazenados. Foram avaliadas propriedades físicas (umidade, textura e volume) e propriedades sensoriais dos pães frescos e armazenados durante 24 h. Foi possível verificar que os hidrocolóides afetaram a qualidade dos pães frescos em diferentes níveis, e que 0,1 % de hidrocolóides foi suficiente para obter os efeitos observados, tais como: aumento do volume específico e da umidade. O hidrocolóide HPMC demonstrou afetar positivamente todos os parâmetros testados e foi o que obteve melhor resultado na avaliação sensorial de aparência visual, aroma, flavor, maciez e aceitabilidade. Todos os hidrocolóides testados aumentaram a retenção de água durante o armazenamento. O alginato e a HPMC demonstraram um efeito anti-cristalização que ocasionou retardo no endurecimento dos pães.

Sharadanant & Khan (2003) estudaram o efeito das gomas carboximetilcelulose, goma arábica, kapa-carragena e goma locusta sobre a redução da formação de cristais de gelo em massas de pães congelados. As massas foram feitas com 1, 2 e 3 % de gomas e congeladas durante 16 semanas. As características dos pães (volume específico, aparência externa e interna, cor, textura e vida de prateleira) foram avaliadas depois de 0 e 1 dias e depois de 4, 8, 12 e 16 semanas. O volume específico dos pães feitos com as gomas foi maior em todos os níveis testados quando comparado ao controle. Em geral, goma arábica, goma locusta e CMC influenciaram positivamente as características dos pães em diferentes níveis de utilização, apenas a kapa-carragena mostrou um efeito negativo sobre as massas congeladas. A adição das gomas não resolve totalmente os problemas causados pelo congelamento, a qualidade apresentada pelo pão fresco não se repetiu nas massas de pães congeladas por longos períodos de armazenamento. No entanto, se comparadas com a massa controle congelada, a goma locusta reteve mais a umidade no pão, seguida da goma arábica e CMC.

Ribotta et al. (2004) também estudaram o efeito da adição de emulsificantes e de goma guar nas massas congeladas de pães. Os resultados mostraram que o congelamento a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ diminuiu a qualidade dos pães. O congelamento das massas e a sua permanência sob congelamento reduziram a força e a elasticidade das mesmas. Tanto o emulsificante quanto a goma guar aumentaram o volume dos pães e melhoraram a sua textura.

1.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALLONCLE, M.; DOUBLIER, J.L. Viscoelastic properties of maize hydrocolloid pastes and gels. **Food Hydrocolloids**, v.5, n.5, p.455-467, 1991.
2. BAHNASSEY Y. A., BREENE W.M. Rapid visco-analyzer (RVA) pasting profiles of wheat, corn, waxy corn, tapioca and amaranth starches in the presence of konjac flour, gellan, guar, xanthan and locust bean gums. **Starch**, v.4, p.134-141, 1994.
3. BILIADERIS, C.G. Structures and phase transitions of starch in food systems. **Food Technology**, v.46, n.6, p.98-109, 1992.
4. BRENNAN, C.S.; BLAKE, D.E.; ELLIS, P.R.; SCHOEFIELD, J.D. Effects of guar galactomannan on wheat bread microstructure and on the *in vitro* and *in vivo* digestibility of starch in bread. **Journal of Cereal Science**, v.24, p.151-160, 1996.
5. CIACCO, C.F.; CRUZ, R. **Fabricação do amido e sua utilização**. São Paulo: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo, 1982. 152p.
6. CHINNASWAMY, R.; HANNA, M.A. Xanthan: structures, properties and uses. **Indian Food Industry**, v.12, n.3, p. 27-36, 1993.
7. CHRISTIANSON, D.D.; HODGE, J.E.; OSBORN, D.; DETROY, R.W. Gelatinization of wheat starch as modified by xanthan gum, guar gum and cellulose gum. **Cereal Chemistry**, v.58, n.6, p.513-517, 1981.
8. COLLAR, C., ANDREU, P., MARTINEZ, J.C., ARMERO, E. Optimization of hydrocolloid addition to improve wheat bread dough functionality: a response surface methodology study. **Food Hydrocolloids**, v.13, p.467-475, 1999.

9. COLLONA, P.; LELOUP, V.; BULÉON, A. Limiting factors of starch hydrolysis. **European Journal of Clinical Nutrition**, v.46, p.17-32, 1992.
10. FERRERO, C., MARTINO, M.N., ZARITSKY, N.E. Corn starch-xanthan gum interaction and its effect on the stability during storage of frozen gelatinized suspensions. **Starch/Starke**, v.46, p.300-308, 1994.
11. FERRERO, C.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Stability of frozen starch pastes. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.17, p.191-211, 1993.
12. FREITAS, R.A ; GORIN., P.A.J.; NEVES, J.; SIERAKOWSKI, M.R. A rheological description of mixtures of a galactoxiloglucan with high amylose and waxy corn starches. **Carbohydrate Polymers**, v.51, p.25-32, 2003.
13. FRENCH, J., HILL, A. High fiber foods: comparion of some baked products containing guar and pectin. **Journal of Plant Foods**, v.6, p.101-109, 1985.
14. FUNAMI, T., KATAOKA, Y., OMOTO, T., GOTO, Y., ASAI, I., NISHINARI, K. Effects of non-ionic polysaccharides on the gelatinization and retrogradation behavior of wheat starch. **Food Hydrocolloids**, v.19, p.1-13, 2005.
15. GIDLEY, M.J. Molecular mechanisms underlying amylose aggregation and gelation. **Macromolecules**, v.22, p.351-357, 1989.
16. GLICKSMAN, M. Hydrocolloids and the search for the oil grain. **Food Technology**, v.45, n.10, p. 95-101, 1991.
17. GOLDSTEIN, A.M.; ALTER, E.N.; SEAMAN, J.KK. Guar gum: In: WHISTLER, R. (Ed) **Industrial gums**. New York: Associated Press, 1973. p.315

18. GONERA, A., CORNILLON, P. Gelatinization of starch/gum/sugar systems studied by using DSC, NMR, and CSLM. **Starch**, v.54, p.508-516, 2002.
19. GUARDA, A., ROSELL, C.M., BENEDITO, C., GALOTTO, M.J. Different hydrocolloids as bread improvers and antistaling agents. **Food Hydrocolloids**, v.18, p.241-247, 2004.
20. IGOE, R.S. Hydrocolloid interactions useful in food systems. **Food Technology**, v.4, p.72-74, 1982.
21. IMESON, A. **Thickening and gelling agents for food** . Local: Chapman & Hall, 1997.
22. JANSSON, .E.; KENNE, L.; LINDBERG, B. Structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*. **Carbohydrate Research.**, v.45, p.275-282, 1975.
23. KRUGER, A., FERRERO, C., ZARITZKY, N.E. Modelling corn starch swelling in batch systems: effect of sucrose and hydrocolloids. **Journal of Food Engineering**, v.58, p.125-133, 2003.
24. LEE, M.H.; BAEK, M.H.; CHA, D.S.; PARK, H.J.; LIM, S.T. Freeze-thaw stabilization of sweet potato starch gel by polysaccharide gums. **Food Hydrocolloids**, v.16, p.345-352, 2002.
25. LELOUP, V.M., COLLONA, P., RING, S.G., ROBERTS, K., WELLS,B. Microstructure of amylose gels. **Carbohydrate Polymers**, v.18, p.189-197, 1992.
26. LINEBACK, D.R. The starch granule: organization and properties. **Bakers Digest**, v.58, n.2, p.16-21,1984.

27. MICHNIEWICZ, J., TYMA, R., GIELERT, J.K. Influence of hydrocolloids on some properties of dough and wheat flour bakery products. **Przegląd-Piekarski-i-Cukierniczy**, v.43, n.3, p.30-31, 1993.
28. MILES, M.J.; MORRIS, V.J.; ORFORD, .D.; RING, S.G. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. **Carbohydrate Research**, Oxford, v.135, p.271-281, 1985.
29. MUNHOZ, M.P. **Influência dos hidrocolóides na qualidade tecnológica de pães**. 2003. 94 p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
30. PARKER, R.; RING, S.G. Aspects of the physical chemistry of starch. **Journal of Cereal Science**, v.34, p.1-17, 2001.
31. PASQUEL, A. Gomas: utilização e aspectos reológicos. **Boletim SBCTA**, v.33, n.1, p.86-97, 1999.
32. ROJAS, J.A.; ROSELL, C.M.; DE BARBER, C.B. Pasting properties of different wheat flour-hydrocolloid systems, **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v.13, p.27-33, 1998.
33. ROSSEL, C.M., ROJAS, J.A., BARBER, C.B. Influence of hydrocolloids on dough rheology and bread quality. **Food hydrocolloids**, v.15, n.1, p.75-81, 2001.
34. RIBOTTA, P.D., PÉREZ, G.T., LEÓN, A.E., AÑON, M.C. Effect of emulsifier and guar gum on micro structural, rheological and baking performance of frozen bread dough. **Food Hydrocolloids**, v.18, n.2, p.305-313, 2004.
35. SANDERSON, G.R. The interactions of xanthan gum in food systems. **Progress in Food and Nutrition Science**, v.6, p.77-87, 1982.

36. SANSERSON, G.R. Gums and their use in food systems. **Food Technology**, p.81-84, 1996.
37. SHWARZLAFF, S.S., JOHNSON, J.M., BARBEAU, W.E., DUNCAN, S. Guar and locust bean gums as partial replacers of all-purpose flour in bread: objective and sensory evaluation. **Journal of Food Quality**, v.19, p.217-229, 1996.
38. SHARADANANT, R., KHAN, K. Effect of hydrophilic gums on the quality of frozen dough: bread characteristics. **Cereal Chemistry**, v.80, n.6, p.773-780, 2003.
39. SHARMA, S.C. Gums and hydrocolloids in oil water emulsions. **Food Technology**, v.35, n.1, p.59-67, 1981.
40. SOLOMONS, G., FRYHLE, G. **Química Orgânica**. Tradução Whei Oh Lin . 7. Ed. Rio de Janeiro:LTC, 2000. 645p.
41. STAUFFER, C.E. High molecular weight additives/ gums. **Functional Additives for Bakery Foods**, Ed.1985. Cincinnati, Cap.5, p. 165-177.
42. SUDHAKAR, V.; SINGHAL, R.S.; KULKARNI, P.R. Starch-galactomannan interactions: functionality and rheological aspects. **Food Chemistry**, v.55, n.3, p.259-264, 1996.
43. TESTER, R.F.; SOMMERVILLE, M.D. The effects of non-polysaccharides on the extent of gelatinization, swelling and alfa-amylase hydrolysis of maize and wheat starches. **Food Hydrocolloids**, v.17, p.41-54, 2003.
44. WARING, S. Shortening replacement in cakes. **Food Technology**, v.42, n.3, p.114-116, 1988.

45. ZOBEL, H.F. Gelatinization of starch and mechanical properties of starch pastes. In: WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J.N.; PASCHALL,E.F. **Starch: chemistry and technology**. London: Academic Press, 1984, Cap.9, p.285-309.

CAPÍTULO II

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, REOLÓGICA, MORFOLÓGICA E TÉRMICA DOS AMIDOS DE MILHO NORMAL, CEROSO E COM ALTO TEOR DE AMILOSE

**Physical-chemical, rheological, morphological and thermal characterization of
normal, waxy and high amylose corn starches**

Fernanda Hart Weber*; Fernanda Paula Collares; Yoon Kil Chang

Laboratório de Cereais, Raízes e Tubérculos - Departamento de Tecnologia de Alimentos -
Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas- C.P. 6121;

CEP: 13083-862 – Campinas/SP - Brasil

*e-mail: ferhart@fea.unicamp.br endereço: Rua Trombudo Central, nº287, ap:103,
Joinville –SC, CEP:89221-150.

RESUMO

O objetivo do presente estudo foi avaliar os amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose através da determinação das características físico-químicas, morfológicas, térmicas e reológicas. O amido de milho com alto teor de amilose (AM) apresentou teor de amilose igual a 71,0 %, sendo que os valores obtidos para o amido de milho normal (M) e o amido de milho ceroso (AP) foram de 27,8 % e 1,8 %, respectivamente. Traços de proteínas e lipídios foram encontrados nas amostras. O amido de milho ceroso apresentou maior viscosidade máxima e menor tendência à retrogradação, se comparado ao amido de milho normal. As diferenças nas propriedades de pasta ocorreram devido à proporção de amilose e amilopectina presente na constituição dos amidos. O amido AP apresentou menor entalpia de gelatinização, como pode ser observado nas análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC), onde a temperatura de gelatinização foi de 75 °C e o ΔH de 3,34 J/g, e

também na análise de RVA (Rapid Visco Analyser), onde a temperatura de pasta foi de 71 °C. O valor do ΔH de retrogradação do amido AP, mostrou-se 25,8 % inferior ao ΔH do amido M. O amido AM apresentou o valor de 26,38 J/g, demonstrando o maior envolvimento da molécula de amilose no processo de retrogradação. Isso também foi evidenciado pela medida da força dos géis na análise de textura, onde o gel de AM apresentou força 99,18 % superior, retrogradando mais que os outros amidos. As análises de difração de raios-X mostraram que os amidos de milho normal e ceroso apresentaram padrões de difração do tipo A e o amido de milho com alto teor de amilose apresentou padrão do tipo B.

Palavras-chave: amido de milho, amido de milho ceroso, amido de milho com alto teor de amilose, propriedades de pasta, DSC.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate normal, waxy and high amylose corn starches through the determination of the physical-chemical, morphological, thermal and rheological properties. The high amylose corn starch presented amylose content of 71 %, and the value of this component for the normal and waxy corn starch was 27.8 and 1.8 %, respectively. Traces of proteins and lipids were observed in samples. The waxy corn starch presented higher peak viscosity and lower tendency to retrogradation when compared to the normal corn starch. The differences detected in the pasting properties were dependent of the amylose and amylopectin contents of the starch. The waxy corn starch presented the lowest gelatinization enthalpy, this can be observed in DSC analysis where the gelatinization temperature obtained was 75 °C and the enthalpy was 3.34 J/g. In RVA analysis, the

pasting temperature was also equal to 71 °C. The retrogradation enthalpy of waxy corn starch was 25.8 % lower than the normal starch. The high amylose starch presented a retrogradation enthalpy value equal to 26.38 J/g, demonstrating a higher interaction of amylose molecules in the retrogradation process. This was also observed in the force of gels by the texture analysis, where the high amylose starch gel presented force 99.18 % higher than other starches. The normal and waxy corn starches presented A x-ray diffraction patterns and the high amylose starch B x-ray diffraction pattern, determined by x-ray diffraction analysis.

Key words: corn starch, waxy corn starch, high amylose corn starch, pasting properties, DSC.

1. INTRODUÇÃO

O amido é um polissacarídeo que, dentro das inúmeras aplicações possíveis, apresenta propriedades favoráveis decorrentes da segurança fisiológica, biodegradabilidade e que, pela própria abundância, possui um papel comercial importante. Ele é a principal substância de reserva em plantas, sendo responsável por 70-80 % da energia calórica consumida mundialmente. É obtido de grãos de milho, trigo, arroz, de tubérculos e raízes, particularmente de batata, batata doce e mandioca. Os amidos naturais e os modificados têm várias aplicações em produtos alimentares, como agentes adesivos, ligantes e formadores de filmes, além de atuarem como gelificantes, espessantes, retentores de umidade e retardadores da retrogradação de alguns alimentos ZOBEL, STEFHEN (1995 apud FREITAS *et al.*, 2003).

O amido é constituído pelas moléculas amilose e amilopectina, que tem como unidade estrutural a glicose. A amilose é um polímero de cadeia linear, contém entre 500 e

2000 unidades de glicose ligadas entre si através de ligações α -1,4, apresentando baixa solubilidade em água fria. A amilopectina é um polímero de cadeia altamente ramificada, que consiste de cadeias de unidades de glicose unidas por ligações α -1,4, com ramificações em α -1,6, apresentando massa molecular maior que a amilose, devido às suas ramificações, e apresenta boa solubilidade em água (SHARMA, 1981).

O teor de amilose nos grânulos de amido varia de acordo com a fonte vegetal de origem, mas, geralmente, encontra-se nos intervalos de 20-30 % em amidos normais de cereais. O amido de milho contém entre 25-28 % de amilose, enquanto que o de mandioca possui apenas 17 %. Algumas variedades de milho, cevada e arroz, referidas pelo termo ceroso *waxy* são constituídas totalmente por amilopectina, enquanto outros amidos possuem teores de amilose acima de 50 % e são denominados *high-amilose* (LINEBACK, 1984). Estes amidos, por apresentarem diferentes teores de amilose, possuem propriedades funcionais distintas. O amido de milho normal se caracteriza pela formação de um gel consistente, sendo bastante utilizado em sopas desidratadas e molhos que requerem viscosidade à quente. Já, para produtos que necessitam de armazenamento sob refrigeração, esse amido não é usado devido à sinérese (exudação de água), consequência do fenômeno de retrogradação. Nesses casos, é mais indicado o uso do amido de milho ceroso, que apresenta maior estabilidade a baixas temperaturas, pelo fato de praticamente não possuir amilose. Os géis feitos com o amido ceroso são fracos, altamente viscosos no cozimento, translúcidos e coesivos (PARKER, RING, 2001; BAHNASSEY, BREENE, 1994). Os amidos *high-amilose* gelificam e formam filmes com facilidade devido ao alto conteúdo de amilose (COLLONA *et al.*, 1992). Por isso, esses amidos são usados principalmente em produtos como *nuggets*, aos quais conferem crocância, e onde previnem a penetração

excessiva de óleo durante a fritura. Também são utilizados na indústria de balas de goma, onde contribuem com 25-50 % do total de amido utilizado nas formulações.

O objetivo do presente estudo foi avaliar os amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose através da determinação das características físico-químicas, morfológicas, térmicas e reológicas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

Os amidos de milho normal – Melojel (M), amido de milho ceroso – Amioca (AP) e amido de milho com alto teor de amilose – Hylon VII (AM) foram avaliados no presente trabalho, todos fornecidos pela *National Starch* (Trombudo Central, Brasil).

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Determinações físico-químicas

Os lipídios totais, umidade e proteína bruta (Nx6,25) foram determinados de acordo com os métodos oficiais 30.20, 44-15A e 46-12 da AACC (1995), respectivamente. O teor de amilose total foi determinado de acordo com o método de MORRISON, LAIGNELET (1983). Os resultados foram expressos em g 100g⁻¹ e realizados em triplicata.

2.2.2 Morfologia dos grânulos

Os amidos, foram desidratados à vácuo, colocados em suportes de alumínio (*stubs*) e recobertos com uma película de ouro no aparelho *Mini Sputter Coater SC 7620*, marca Polaron e observados no Microscópio Eletrônico de Varredura –MEV (LEO 440i-Leica), com ampliação de 1500 e 5000 vezes.

2.2.3 Determinação das propriedades de pasta

As propriedades de pasta dos amidos M e AP foram determinadas no *Rapid Visco Analyser-RVA* (Newport Scientific Instruments), Sidney, Austrália. Os amidos foram suspensos em água, na concentração de 10 % de sólidos. Essa suspensão foi submetida à análise pelo Método Padrão 1, cujas condições de tempo e temperatura são apresentadas na Tabela 1.

Os parâmetros medidos foram:

- viscosidade máxima (VM) a 95 °C (cP) – valor da viscosidade máxima obtida durante o aquecimento à temperatura constante de 95 °C;
- viscosidade final (VF) a 50 °C (cP) – valor da viscosidade máxima, obtido no ponto final do ciclo de resfriamento, à temperatura de 50°C;
- viscosidade mínima (Vm) a 95 °C (cP) – viscosidade mínima obtida a 95 °C;
- quebra (cP) - valor máximo de viscosidade atingida durante ou logo após a etapa de aquecimento menos a viscosidade mínima a 95 °C;
- retrogradação (cP) - viscosidade final a 50 °C menos a viscosidade mínima a 95 °C;
- temperatura de pasta (°C) – temperatura em °C que corresponde ao ponto onde inicia-se a formação de curva no gráfico.

Os resultados expressam a média e o desvio padrão de 12 análises de cada amido. Não foi possível determinar as propriedades de pasta do amido de milho com alto teor de amilose (AM), devido à alta temperatura requerida para a sua gelatinização (130-150 °C), atingida somente sob alta pressão.

Tabela 1. Condições do teste no RVA

Tempo (minutos)	Temperatura (°C)
00:00	50
01:00	50
04:45	95
07:15	95
11:00	50
Tempo total: 13:00 minutos	

2.2.4 Calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry* –DSC)

Foram preparadas suspensões com concentração total de amido de 33 % (M e AP) e 66 % (AM). Os amidos M e AP foram submetidos a um ciclo de aquecimento de 35-120 °C a 10 °C/min e o amido AM a um ciclo de 35-180 °C a 10 °C/min, sendo determinada a entalpia de gelatinização. Para a entalpia de retrogradação, as mesmas amostras foram armazenadas a 10 °C durante 21 dias e submetidas à análise por DSC, nas mesmas condições. Foi utilizada como referência uma cápsula vazia e a calibração feita com Índio. O equipamento utilizado foi o DSC-2910 (TA Instruments). Além das entalpias foram obtidos parâmetros de temperatura inicial (Ti) e temperatura de pico da gelatinização (Tp). Foi realizada uma análise de cada amostra de amido e os resultados foram expresos em °C e J/g.

2.2.5 Dureza do gel

As amostras de amidos M, AP e AM foram suspensas em água na concentração de 10% de sólidos totais. As suspensões dos amidos M e AP foram gelatinizadas através do aquecimento em banho-maria (Dubnoff TE 053, Tecnal, Brasil) em ebulição, durante 15 minutos, sob agitação mecânica (Fisatom, 720, Brasil), a 800 rpm. A suspensão do amido com alto teor de amilose foi gelatinizada em reator *Pressure Reaction Apparatus* n° 4501 (Parr Instrument Company, USA) sob pressão de 55 psi, à temperatura de 150 °C. Com o auxílio de uma seringa de 60 mL foram transferidos 25 mL do gel para frascos cilíndricos de alumínio (altura 6,5 cm e diâmetro 3,5 cm). Foram realizadas 10 repetições da medida de força (g) para cada gel, no Texturômetro *Stable Micro-System* TA-XT2. Foi utilizado um *probe* cilíndrico (P/0,5), na temperatura de 25 °C, e nas seguintes condições experimentais propostas pelo *software* do equipamento:

- (i) velocidade do teste: 0,5 mm/s;
- (ii) velocidade de pré-teste (velocidade com que o *probe* desce até chegar à amostra): 1,0 mm/s;
- (iii) velocidade de pós-teste (velocidade com que o *probe* volta a posição inicial ao sair da amostra): 10,0 mm/s;
- (iv) força de contato (é a força inicial que o *probe* vai exercer na amostra para começar a registrar o gráfico): 10 g;
- (v) distância: (profundidade de penetração do *probe*) 8 mm, correspondente a 50 % de penetração;
- (vi) sensibilidade do aparelho: 5 g (M e AP) e 10 g (AM).

2.2.6 Difração de raio-X

O padrão de difração de raio-X foi obtido utilizando-se um difratômetro de Raio-X (Rigaku). A amostra foi colocada em um porta amostras situado em um plano a um ângulo θ de 5° da fonte de raio-X (conhecido como ângulo de Bragg). A faixa de medição foi de 5° e 90° , com uma velocidade de $0,45$ graus/min, operando a 35 kV e 15 mA, com radiação incidente $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ de $\text{CuK}\alpha$. Os difractogramas foram obtidos num ângulo de 2 a 30° na escala de 2θ . As porcentagens de cristalinidade, dado um padrão de referência, foram estimadas pelo *software* acoplado ao equipamento, segundo a equação abaixo:

$$\% \text{ de cristalinidade} = \frac{\text{área dos picos}}{\text{área total} - \text{área do ruído}} \quad (1)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Composição físico-química

Os valores de umidade, proteínas, lipídios e amilose para os amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose estão mostrados na Tabela 2. O amido de milho normal apresentou 27,8 % de amilose, o amido de milho ceroso 1,8 % e o amido com alto teor de amilose 71,0 %, resultados semelhantes aos encontrados por TESTER, SOMMERVILLE (2003) para amido de milho. Estes amidos apresentaram apenas traços de proteínas e de lipídios, sendo que o amido AP apresentou teor de lipídios 53,84 % superior ao amido M. O menor conteúdo de proteínas foi verificado para o amido AP.

Tabela 2. Composição físico-química dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose¹

Componentes (%)	Amido de milho normal (M)	Amido de milho ceroso (AP)	Amido de milho com alto teor de amilose (AM)
Umidade	13,65± 0,54	13,72± 0,19	16,03± 0,04
Proteínas	0,055±0,01	0,013±0,00	0,059±0,00
Lipídios	0,12± 0,07	0,26± 0,13	0,27± 0,11
Amilose	27,80± 0,30	1,80± 0,10	71,00± 1,60

¹ Média de análises realizadas em trilicata ± desvio padrão.

3.2 Morfologia dos grânulos

As características morfológicas dos amidos utilizados nesta pesquisa podem ser avaliadas nas Figuras 1 a 3.

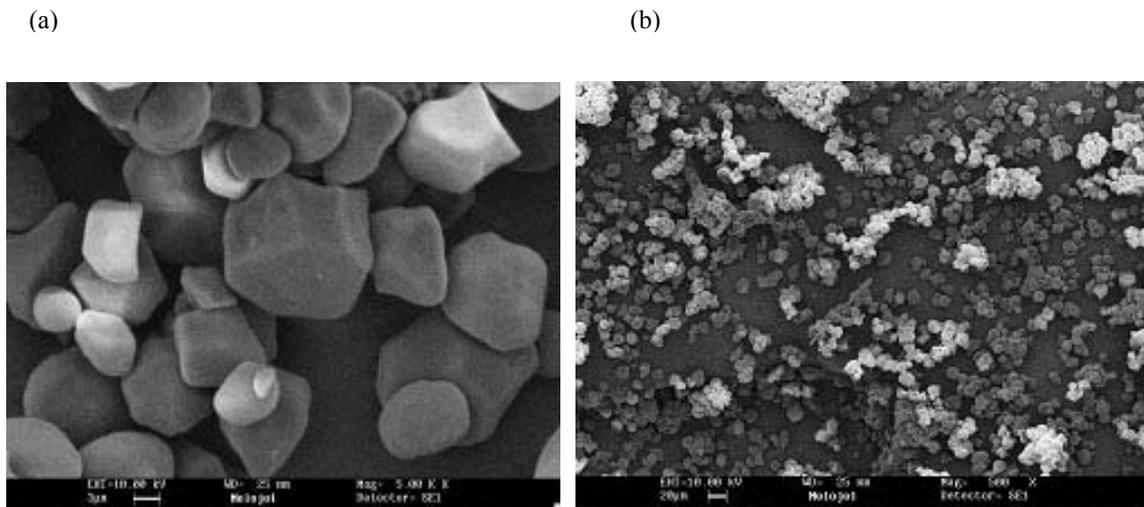


Figura 1. Micrografias dos grânulos de amido de milho normal, aumentos de (a) 5000X e (b) 500X

A amostra de amido de milho normal tem alta proporção de grânulos angulares (Figura 1), assim como alguns grânulos arredondados. O diâmetro dos grânulos é na faixa de 5 a 25 μm , conforme reportado por PENFIELD, CAMPBELL (1990).

Os grânulos de amido com alto teor de amilopectina apresentam morfologia semelhante ao amido de milho normal, no entanto com superfície mais rugosa (Figura 2). A forma preponderante é cúbica, as superfícies apresentam-se com marcações arredondadas características dos amidos desta espécie. Os grânulos apresentam 0,90 μm em média (por face) e distribuem-se entre 0,38 μm e 1,44 μm .

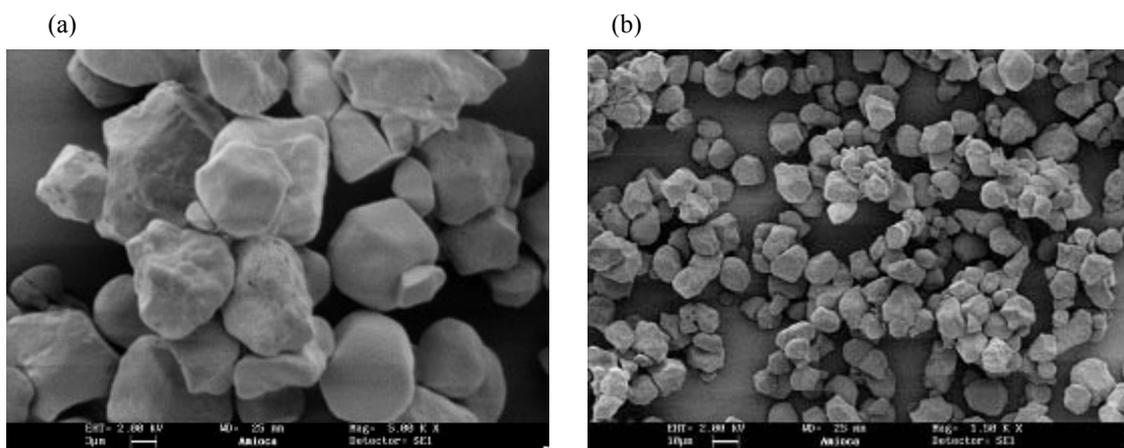


Figura 2. Micrografias dos grânulos de amido com alto teor de amilopectina, aumentos de (a) 5000X e (b) 1500X.

Na Figura 3, pode-se observar que o amido de milho com alto teor de amilose possui grânulos mais arredondados e com superfície mais lisa em relação aos amidos de milho normal e ceroso.

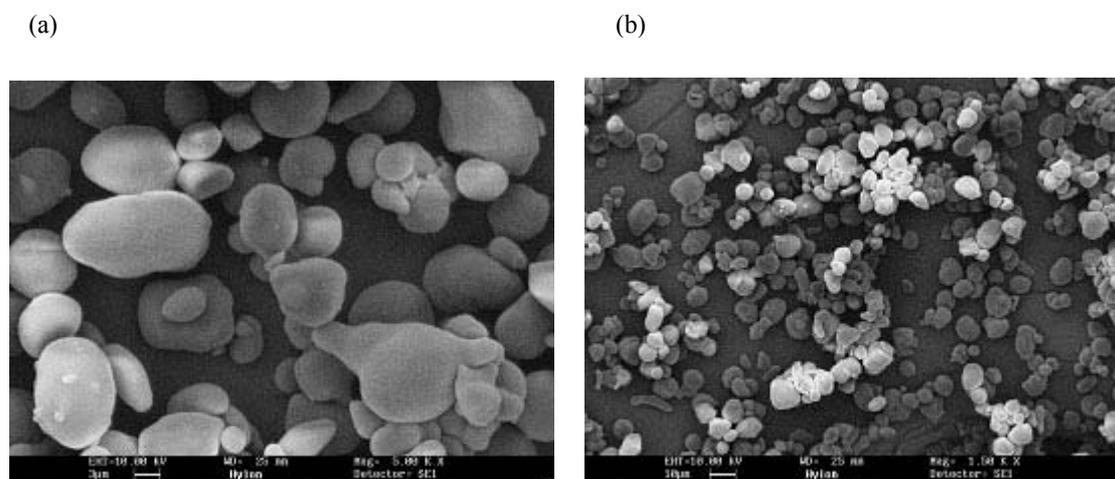


Figura 3. Micrografias dos grânulos de amido com alto teor de amilose, aumentos de (a) 5000X e (b) 1500X.

3.3 Determinação das propriedades de pasta

A Tabela 3 mostra os valores das propriedades de pasta dos amidos de milho normal e ceroso, para o amido AM, que possui 71 % de amilose, a gelatinização ocorre somente em temperaturas bem mais elevadas, neste caso à 128 °C, como determinado por DSC, impossibilitando a análise deste amido no RVA. Verifica-se que o amido ceroso apresentou uma temperatura de pasta de 71 °C e uma viscosidade máxima de 3950 cP. Os valores de temperatura de pasta e viscosidade máxima para este amido foram, respectivamente, 5,33 % inferior e 25,65 % superior aos do amido normal.

A retrogradação do amido de milho normal foi 68,06 % maior que a retrogradação do amido de milho ceroso, provavelmente, devido ao maior conteúdo de amilose no grânulo de amido normal. Sabe-se que no primeiro estágio da retrogradação a principal molécula envolvida é a amilose, enquanto a amilopectina retrograda de forma lenta depois

de alguns dias de armazenamento (BILIADERIS, 1992). A viscosidade final também foi diferente, sendo de 3153 cP para o amido normal e de 2056 cP para o amido ceroso. Este último apresentou uma quebra de 2282 cP, ou seja, uma resistência à agitação mecânica 56 % inferior ao amido de milho normal.

A diferença nas propriedades de pasta observada para os diferentes amidos ocorre devido à estrutura diferenciada das moléculas de amilose e amilopectina. A amilopectina é formada por cadeias curtas ramificadas e devido à maior exposição dos grupos hidroxilas, esta molécula é mais facilmente hidratada (ligações de hidrogênio com a água ocorrem em maior quantidade). A perda da sua estrutura cristalina com aquecimento também ocorre com facilidade, necessitando de temperaturas menores para gelatinizar (BILIADERIS, 1992). No caso da amilose, ocorre o contrário, o fato de ser uma molécula linear e possuir a estrutura de duplas hélices mais rígida faz com que requeira uma temperatura mais alta para que ocorra a gelatinização, justificando a maior temperatura de pasta do amido normal.

Tabela 3. Propriedades de pasta dos amidos de milho normal (M) e ceroso (AP)

Amidos	TP ¹ (°C)	VM95 °C (cP)	VF50°C (cP)	Vm 95°C (cP)	Quebra (cP)	Retrogradação (cP)	tp (min)
M	75±0,25	2937±48,56	3153±79,76	1934±59,83	1002±42,57	1218±60,33	5,03±0,05
AP	71±0,42	3950±107,17	2056±98,93	1667±100,61	2282±115,95	389±85,94	3,47±0,05

¹TP= temperatura de pasta; VM 95°C= viscosidade máxima a 95 °C; VF 50 °C= viscosidade final a 50 °C; e tp= tempo de pico.

Na Figura 4, estão apresentados os gráficos com as curvas obtidas no RVA dos amidos de milho normal e ceroso. É possível verificar o comportamento das suspensões nos ciclos de aquecimento (gelatinização) e resfriamento (retrogradação). As principais diferenças observadas foram: o amido ceroso apresentou maior viscosidade máxima do que o amido de milho normal, e este último, maior nível de retrogradação.

O amido de milho normal apresenta maior viscosidade na retrogradação devido ao seu alto conteúdo de amilose, responsável pelo desenvolvimento de uma estrutura em rede mais rígida, pela agregação das moléculas de amilose (BECKER *et al.*, 1981).

Devido ao fato de o amido de milho normal retrogradar com facilidade, seu uso não é recomendado em produtos submetidos à refrigeração. Neste caso, é recomendado o uso do amido de milho normal em combinação com amidos modificados ou com hidrocolóides e/ou outros estabilizantes, ou até mesmo em combinação com amido de milho ceroso, para reduzir a ocorrência do problema de sinérese (FREITAS *et al.*, 2003).

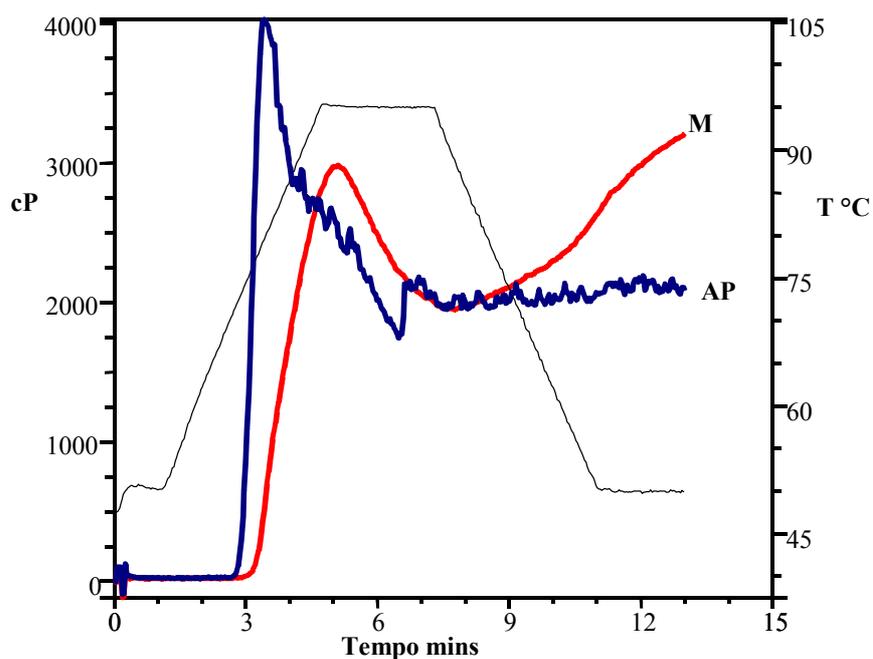


Figura 4. Propriedades de pasta dos amidos de milho normal (M) e ceroso (AP).

BAHNASSEY, BREENE (1994) avaliaram as propriedades de pasta dos amidos de milho normal e ceroso no RVA e concluíram que o amido de milho ceroso possui uma viscosidade máxima superior, provavelmente devido à ausência da molécula de amilose.

As ligações moleculares que são estabelecidas nos grânulos de amido podem afetar sua capacidade de inchamento. As forças de ligações fortes que ocorrem no amido de milho normal ocasionam uma capacidade de intumescimento limitado, se comparado com as forças de ligações mais fracas que ocorrem no amido ceroso. Pode-se verificar, durante o aquecimento, que o amido ceroso forma um gel translúcido, coesivo e que não retrograda depois de resfriado, já os géis formados com o amido de milho normal são opacos, não-coesivos e retrogradam depois de resfriados (SWINKEL, 1985).

3.4 Calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry* –DSC)

Os resultados de calorimetria diferencial de varredura dos amidos avaliados são apresentados na Tabela 4. Pode-se verificar que a gelatinização do amido normal (M) ocorreu na temperatura de 77, 26 °C (Tp1), já o amido ceroso gelatinizou em uma temperatura um pouco inferior, a 75,13 °C, demonstrando o mesmo comportamento observado na análise das propriedades de pasta (item 3.3). Como o amido com alto teor de amilose é composto por 71 % deste polímero, que tem pouca mobilidade molecular, portanto há a necessidade de temperaturas elevadas (128,05 °C) no processo de gelatinização, para que suas ligações sejam rompidas e se estabeleçam novas ligações com a água.

Os resultados da entalpia de gelatinização reforçam os resultados obtidos para as temperaturas para o mesmo processo. Verificou-se que o amido ceroso necessitou de menor energia para que ocorresse a fusão dos cristais (gelatinização). Estes resultados são

validados pelo confronto com as análises de RVA, que também mostraram a menor temperatura de pasta do amido ceroso (Tabela 3).

Tabela 4. Temperatura de pico e entalpia de gelatinização (T_{p1} e ΔH_1) e retrogradação (T_{p2} e ΔH_2) de suspensões de amido de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose.

Amostras	Gelatinização			Retrogradação		
	T_{01} (°C)	T_{p1} (°C)	ΔH_1 (J/g de amido)	T_{02} (°C)	T_{p2} (°C)	ΔH_2 (J/g de amido)
M	64,92	77,26	88,97	44,94	55,86	3,495
AP	68,95	75,13	3,34	46,20	57,83	2,593
AM	105,11	128,05	1075,0	105,45	141,06	26,38

AP=amido de milho (99% de amilopectina) T_{01} = temperatura inicial de gelatinização
M= amido de milho normal (27% de amilose) T_{02} = temperatura inicial de retrogradação
AM= amido de milho com alto teor de amilose (71 % de amilose) T_{p1} = temperatura de pico de gelatinização
 T_{p2} =temperatura de pico de retrogradação

O valor do ΔH de retrogradação do amido ceroso, mostrou-se 25,8 % inferior ao ΔH do amido normal. O amido com alto teor de amilose apresentou um ΔH de retrogradação 86,75 % superior ao ΔH do amido normal, demonstrando o maior envolvimento da molécula de amilose no processo de retrogradação.

SHI *et al.* (1998) avaliaram amidos de milho normal e ceroso, assim como três amidos com alto teor de amilose: Hylon V (56,8 % amilose), Hylon VII (71 % amilose) e LAPS (89,9 % amilose). Os amidos com alto teor de amilose apresentaram um intervalo de temperatura de gelatinização maior, comparados aos amidos normal e ceroso. Dentre os amidos avaliados, o LAPS apresentou a maior temperatura de pico nas mesmas condições de teste. A retrogradação dos amidos foi avaliada depois de 7 dias de armazenamento a 4 °C e foi verificada a ocorrência de dois picos na análise do amido Hylon V. O primeiro, a

60 °C, que é a temperatura típica de transição da amilopectina retrogradada, e outro pico a 95 °C, típico da transição do complexo amilose-lípido. Com o amido LAPS, não foi verificado o pico de transição da amilopectina, confirmando a escassez desta molécula neste amido.

COOKE & GIDLEY (1992) sugeriram que o ΔH de gelatinização reflete primeiramente a perda da conformação das duplas hélices e depois a perda de cristalinidade dos amidos quando são submetidos à gelatinização. O amido com alto teor de amilose tem suas duplas hélices formadas basicamente pela amilose e estas requerem alta temperatura e energia para perder a sua conformação durante a gelatinização, explicando os valores de temperatura e ΔH mais altos do amido com alto teor de amilose.

Existem várias teorias que tentam explicar qual das frações do amido está mais envolvida, ou é a principal responsável, pelo fenômeno da retrogradação. ELIASSON (1985), ELIASSON *et al.* (1988), RUSSEL (1987) sugeriram que a fração responsável pela retrogradação, medida através do DSC, é a amilopectina, com base no fato de que quando submeteu-se o amido ceroso retrogradado à fusão no DSC, a temperatura necessária para a transição endotérmica foi similar à observada para o amido de trigo retrogradado. Outro suporte para essa teoria foi obtido pela comparação dos resultados de DSC com os resultados obtidos na difração de raio-X (MILES *et al.*, 1985).

Ao contrário do que se observa com a amilose, a recristalização da amilopectina após a gelatinização é um processo lento e contínuo, que abrange um período de vários dias ou semanas. A estabilidade dos cristais de amilopectina é inferior à estabilidade observada para os cristais de amilose. Enquanto as moléculas de amilopectina recristalizadas se

fundem em temperaturas que variam de 40-100 °C, os cristais de amilose só se fundem em temperaturas entre 120 e 170 °C (KARIM *et al.*, 2000).

3.5 Dureza do gel

Na Figura 5, encontra-se o gráfico da análise da dureza do gel, em que foi determinada a força máxima de $38,85 \pm 2,98$ g para o gel de amido de milho normal. A força do gel está correlacionada com o fenômeno de retrogradação, isto é, quanto maior a força, maior a retrogradação. O amido de milho com alto teor de amilose apresentou uma força de gel igual a $1623 \pm 49,13$ g (Figura 6), demonstrando assim que a molécula de amilose está diretamente envolvida neste fenômeno, que reforça os dados obtidos no DSC. Já a força do gel do amido ceroso foi de $12,64 \pm 0,36$ g (Figura 7).

VESTERINEN *et al.* (2002) obtiveram resultados semelhantes aos verificados no presente trabalho. Os autores realizaram medidas reológicas de géis dos amidos Hylon VII e Amioca e também observaram a maior força do gel com alto teor de amilose. Foram avaliados géis de amido Hylon VII em diferentes concentrações (3, 5 e 8%) e verificou-se que o aumento da força ocorreu proporcionalmente à quantidade de amido adicionada. Géis de amilopectina a 10 % apresentaram força inferior aos géis de amido com alto teor de amilose a 5 %.

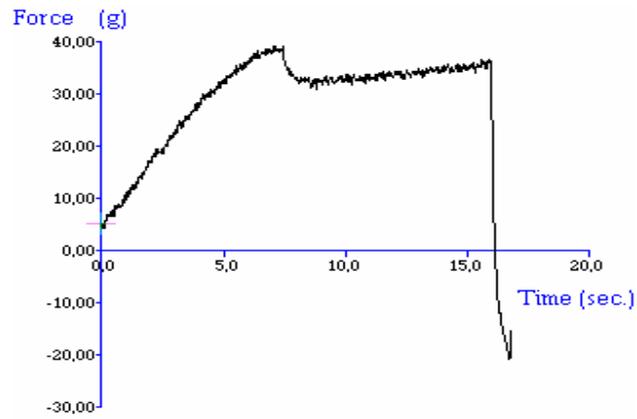


Figura 5. Força do gel de amido de milho normal, a 10 % de sólidos.

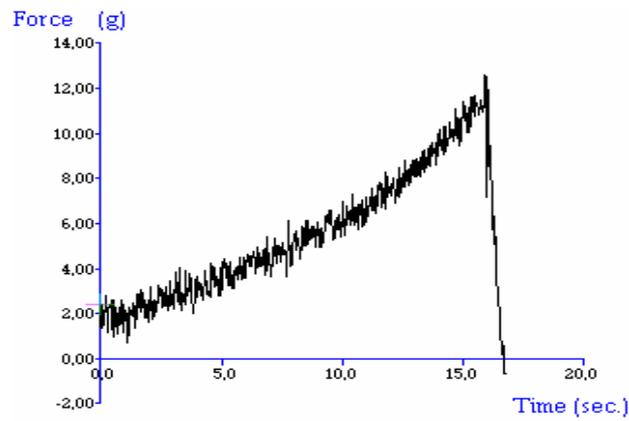


Figura 6. Força do gel de amido de milho ceroso, a 10 % de sólidos.

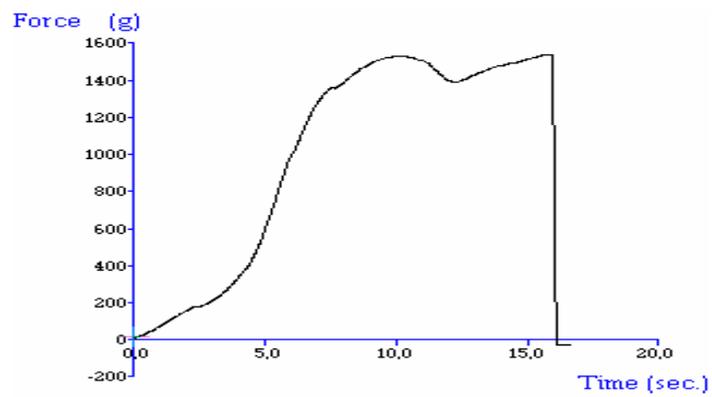


Figura 7. Força do gel de amido de milho com alto teor de amilose, a 10 % de sólidos.

3.6 Difração de raio-X

Na Tabela 5, está apresentado os valores de cristalinidade dos amidos avaliados. Pode-se verificar que o amido de milho com alto teor de amilose apresentou menor cristalinidade em relação aos amidos de milho normal e ceroso. O amido de milho ceroso apresentou cristalinidade 52 % superior ao amido de milho com alto teor de amilose, e é o amido que possui maior quantidade de amilopectina que, segundo ZOBEL (1988), é a responsável pela parte cristalina do grânulo. TEIXEIRA (2002) apresentou resultados de difração de raio-X para os amidos de milho normal e ceroso, semelhantes aos observados no presente trabalho. Os resultados observados na difração de raio-x se mostraram coerentes com os observados nas análises de RVA e DSC e estão de acordo com dados da literatura.

Tabela 5. Cristalinidade (%) dos amidos de milho normal (M), ceroso (AP) e com alto teor de amilose (AM).

Amostra	Cristalinidade (%)
M	13,38
AP	21,62
AM	10,25

A técnica de difração de raio-X detecta as repetições ordenadas regulares das hélices, refletindo a ordem tridimensional dos cristais de amido. Através desta classificação, pode-se agrupar a maioria dos amidos de acordo com as suas propriedades físicas (BARRON *et al.*, 2001; GALLANT *et al.*, 1997). Constitui-se no melhor método

para a estimativa da cristalinidade, porém para efeito de comparação, todas as amostras analisadas precisam conter a mesma quantidade de água (COLLONA *et al.*, 1992).

Segundo DAVIS (1994), os grânulos de amido contêm regiões amorfas e cristalinas. As regiões amorfas são constituídas tanto pela amilose, que é amorfa, quanto pela amilopectina, que possui regiões amorfas e regiões altamente ordenadas em estruturas cristalinas. As cadeias moleculares organizadas em estruturas cristalinas se apresentam em três formas ou arranjos: os padrões A, B e C. Geralmente, o amido de milho normal e ceroso apresentam padrões do tipo A, já o amido com alto teor de amilose apresenta padrão tipo B. O padrão tipo C ocorre no amido de algumas sementes de leguminosas. Quando o amido é gelatinizado, o padrão de difração é o do tipo V, que é relativamente amorfo, apresentando baixa cristalinidade (KARIM *et al.*, 2000).

Através dos difractogramas de raio-X (Figura 8), pode-se observar que os amidos de milho normal e ceroso apresentaram um padrão de cristalinidade do tipo A e o amido de milho com alto teor de amilose apresentou padrão de cristalinidade do tipo B, confirmando os resultados observados na literatura (KARIM *et al.*, 2000; SHI *et al.*, 1998).

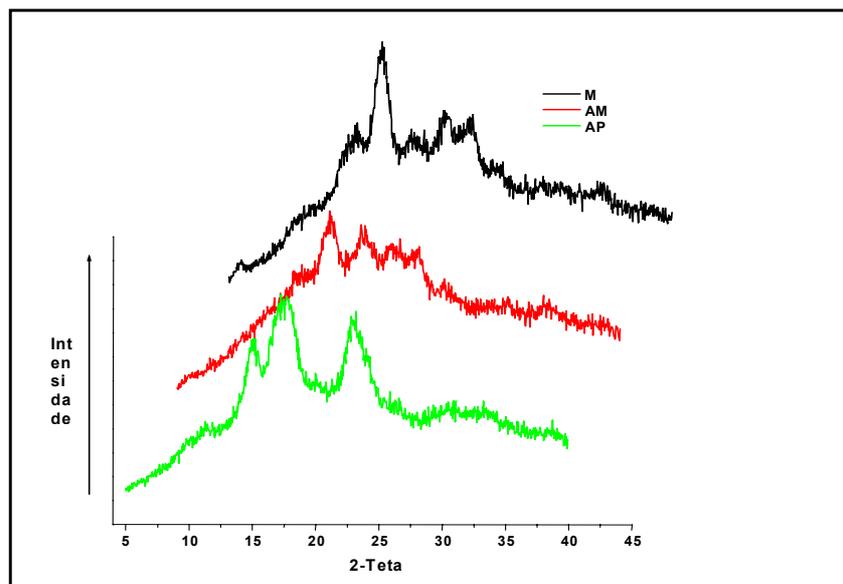


Figura 8. Difractogramas de raio-X dos amidos de milho normal (M), com alto teor de amilose (AM) e ceroso (AP).

HIZURUKI (1985) estudou a correlação entre o tamanho e arranjo das cadeias de amilopectina e a estrutura cristalina dos grânulos de amido. Este pesquisador concluiu que as amilopectinas do amido tipo A têm em média uma proporção maior de moléculas com cadeias curtas do que as amilopectinas dos amidos tipo B.

SHI *et al.* (1998) mostraram que a amilopectina do amido ceroso e normal tem uma proporção maior de moléculas com cadeias curtas (ramificações) e estes amidos possuem um padrão de difração do tipo A. No entanto, o amido com alto teor de amilose apresentou uma proporção maior de cadeias longas nas suas frações ramificadas e apresentou um padrão tipo B. O fato de os amidos apresentarem padrões de difração diferentes é um indicativo de que eles possuem uma diferença na estruturação da dupla hélice que forma o cristal, e isto define suas propriedades funcionais.

Segundo SHI *et al.* (1998), uma cristalinidade menor não é necessariamente sinônimo de menor ordenação molecular nos grânulos e sim um indicativo do menor tamanho dos cristais.

4. CONCLUSÕES

O amido de milho com alto teor de amilose apresentou 71 % de amilose, o amido de milho normal 27,8 %, e o amido de milho ceroso 1,8 %. Foram encontrados apenas traços de proteínas e lipídios nos amidos analisados.

As análises em microscópio eletrônico de varredura mostraram que os amidos avaliados apresentam morfologia característica de cada variedade.

O amido de milho ceroso apresentou viscosidade máxima 25,64 % superior, e uma tendência 68,06 % inferior à retrogradação se comparado ao amido de milho normal, necessitou de muito menos energia para gelatinizar. O valor do ΔH de retrogradação do amido ceroso, mostrou-se 25,8 % inferior ao ΔH do amido normal. Já o amido com alto teor de amilose apresentou o ΔH mais alto, e a maior dureza (força: 1623 g), retrogradando mais que os outros amidos.

Os amidos de milho normal e ceroso apresentaram um padrão de difração do tipo A e o amido de milho com alto teor de amilose padrão do tipo B, como observado pelos resultados de difração de raio-x.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à National Starch pela doação dos amidos, ao Cinvestav (México) pela realização das análises de difração de raio-x, ao CNPq pela concessão da bolsa de Doutorado e à Faep pelo auxílio financeiro ao projeto.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AACC- American Association of Cereal Chemists. **Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists**. 9^a ed. Saint Paul, v.1 e 2, 1995.

BAHNASSEY, Y. A., BREENE W.M. Rapid visco-analyzer (RVA) pasting profiles of wheat, corn, waxy corn, tapioca and amaranth starches in the presence of konjac flour, gellan, guar, xanthan and locust bean gums. **Starch/Starke**, **46** (4): 134-141, 1994.

BARRON, C., BOUCHET, B., VALLE, G.D., GALLANT, D.J., PLANCHOT, V. Microscopical study of the destructuring of waxy maize and smooth pea starches by shear and heat at low hydration. **Journal of Cereal Science**, **33** (3): 289-300, 2001.

BECKER, R. E. L., WHEELER, K., LORENZ, A. E., STAFFORD, K., GROSJEAN, A., BETSCHART., SAUDERS, R.M. A compositional study of amaranth grain. **Journal of Food Science**, **46** : 1175-1180, 1981.

BILIADERIS, C.G. Structures and phase transitions of starch in food systems. **Food Technology**, **46** (6): 98-109, 1992.

COLLONA, P., LELOUP, V., BULÉON, A. Limiting factors of starch hydrolysis. **European Journal of Clinical Nutrition**, **46**: 17-32, 1992.

- COOKE, D., GIDLEY, M.J. Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinization: origin of the enthalpic transition. **Carbohydrate Research**, **227**: 103-112, 1992.
- DAVIS, E. A. Wheat starch. **Cereal Foods World**, **39** (1): 65-89, 1994.
- ELIASSON, A.C. Retrogradation of starch as measured by differential scanning calorimetry. In: R.D. HILL, & L. MUNCK, **New approaches to research on cereal carbohydrates** (pp 93-98). Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science Publishers, 1985.
- ELIASSON, A.C., FINSTAD, H., LJUNGER, G. **Die starke**, **37**: 95-100, 1988.
- FREITAS, R.A ; GORIN., P.A.J.; NEVES, J.; SIERAKOWSKI, M.R. A rheological description of mixtures of a galactoxiloglucan with high amylose and waxy corn starches. **Carbohydrate Polymers**, **51**: 25-32, 2003.
- GALLANT, D.J., BOUCHET, B., BALDWIN, P.M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, **32**: 177-191, 1997.
- HIZURUKI, S. Relationship between the distribution of the chain length of amylopectin and the crystalline structure of starch granules. **Carbohydrate Research**, **141**: 295-306, 1985.
- KARIM, A.A., NORZIAH, M.H., SEOW, C.C. Methods for the study of starch retrogradation. **Food Chemistry**, **71**: 9-36, 2000.
- LINEBACK, D.R. The starch granule: organization and properties. **Bakers Digest**, **58** (2): 16-21, 1984.
- MILES, M.J., MORRIS, V.J., ORFORD, .D., RING, S.G. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. **Carbohydrate Research**, **135**: 271-281, 1985.

- MORRISON, W. R., LAIGNELET, B. An improved colorimetric procedure for determining apparent and total amylose in cereal and other starches. **Journal of Cereal Science**, **1**: 9-20, 1983.
- PARKER, R., RING, S.G. Aspects of the physical chemistry of starch. **Journal of Cereal Science**, **34**: 1-17, 2001.
- PENFIELD, M.P.; CAMPBELL, A.M. **Experimental Food Science**. Academic Press, San Diego, California, 3rd Edition, 1990, 541p.
- RUSSEL, P. L. The ageing of gels from starches of different amylose/amylopectin content studied by differential scanning calorimetry. **Journal of Cereal Science**, **6**: 147-158, 1987.
- SHARMA S.C. Gums and hydrocolloids in oil water emulsions. **Food Technology**, **35** (1): 59-67, 1981.
- SHI, Y.C., CAPITANI, T., TRZASKO, P., JEFFCOAT, R. Molecular structure of a low-amylopectin starch and other high-amylose maize starches. **Journal of Cereal Science**, **27**: 289-299, 1998.
- SWINKEL, J.J.M. Sources of starch, its chemistry and physics. In: **Starch conversion technology**. Ed. New York: GMA, 1985. p.15-45.
- TEIXEIRA, M.A.V. **Amidos quimicamente modificados empregados na substituição de gorduras em alimentos**. Tese (Doutorado em tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, 2002, 116p.
- TESTER, R.F., SOMMERVILLE, M.D. The effects of non-polysaccharides on the extent of gelatinization, swelling and alpha-amylase hydrolysis of maize and wheat starches. **Food Hydrocolloids**, **17**: 41-54, 2003.

- VESTERINEN, E., MYLLARINEN, P., FORSSEL, P., SODERLING, E., AUTIO, K.
Structural properties in relation to oral enzymatic digestibility of starch gels based on pure starch components and high amylose content. **Food Hydrocolloids**, **16**: 161-167, 2002.
- ZOBEL, H.F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. **Starch/Starke**, **40** (2): 44 -50, 1988.
- ZOBEL, H. F., STEPHEN, A. M. Starch: Structure, analysis, and application. In: FREITAS, R.A ; GORIN., P.A.J.; NEVES, J.; SIERAKOWSKI, M.R. A rheological description of mixtures of a galactoxiloglucan with high amylose and waxy corn starches. **Carbohydrate Polymers**, **51**: 25-32, 2003.

**Artigo enviado para publicação na revista Brazilian Journal of Food Technology, cadastro BJFT nº 72/04.

CAPÍTULO III

EFEITO DE HIDROCOLÓIDES NA GELATINIZAÇÃO E RETROGRADAÇÃO DE AMIDO DE MILHO NORMAL, CEROSO E COM ALTO TEOR DE AMILOSE

F. H. Weber; F. P. Collares; Y.K. Chang

Laboratório de Cereais, Raízes e Tubérculos - Departamento de Tecnologia de Alimentos -
Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas- C.P. 6121;
CEP: 13083-862 – Campinas/SP - Brasil

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a influência da adição de gomas guar e xantana nas características de gelatinização e retrogradação dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. As propriedades de pasta das suspensões dos amidos de milho normal e ceroso contendo as gomas (0,15; 0,50; 0,85 e 1%), com concentração total de sólidos de 10 %, foram determinadas no *Rapid Visco Analyser* (RVA). Para as análises no calorímetro diferencial de varredura (DSC) foram preparadas suspensões aquosas com concentração total de amido de 33% para o amido normal e ceroso e 66% para o amido com alto teor de amilose, as gomas guar e xantana foram adicionadas à estas suspensões na concentração de 1 % em relação ao teor de sólidos totais. Os resultados demonstraram que a adição da goma guar aumentou significativamente a viscosidade da pasta dos amidos normal e ceroso, enquanto a goma xantana diminuiu a viscosidade do amido de milho normal e não influenciou a viscosidade do amido de milho ceroso. A goma xantana conferiu maior estabilidade à agitação mecânica e ao aquecimento e reduziu o fenômeno da retrogradação no amido de milho normal. Os resultados de calorimetria mostraram que a goma xantana diminuiu em 8,20 % e 5,28 %, a temperatura de gelatinização dos amidos normal e ceroso, respectivamente, e aumentou a entalpia de gelatinização dos amidos estudados. A goma guar causou diminuição das entalpias de gelatinização e retrogradação, que foram mais significativas no amido normal. As interações das gomas com as moléculas dos amidos são dependentes da constituição dos amidos, em relação ao teor de amilose.

ABSTRACT

In this study, the influence of the addition of guar and xanthan gums on the phenomena of gelatinization and retrogradation of normal, waxy and high amylose corn starches was evaluated. The pasting properties of the normal and waxy corn starch with a total solids content of 10 % and added gums (0,15; 0,50; 0,85 and 1 %), were determined in Rapid Visco Analyser. Slurries for DSC analysis were prepared with a total starch content of 33 %, to a normal and waxy starches and 66 % to a high amylose starch, the gums were added in to 1 %. The incorporation of guar gum significantly increased the paste viscosity of normal and waxy starches, while xanthan gum reduced the viscosity of normal maize starch and did not influence the viscosity of waxy maize starch. Xanthan gum increased stability to mechanical agitation and heating and reduced retrogradation of normal corn starch. The study carried out using Differential Scanning Calorimetry (DSC) showed that xanthan gum reduced the gelatinization temperatures of normal and waxy starches 8.20 % and 5.28 %, respectively. This same gum increased the gelatinization enthalpy of the starches studied. With respect to the gelatinization enthalpy, guar gum caused a reduction, more significant for normal starch. This same behavior was also observed for the retrogradation enthalpy. The interactions of gums with the starch molecules are highly dependent of the specific chemical structure of starch with relation to the level of amylose constitution.

1.INTRODUÇÃO

O amido de milho, formado por amilose e amilopectina, que tem como unidade estrutural a glicose é o espessante mais comumente empregado na indústria alimentícia, devido a sua grande disponibilidade e baixo custo (Sharma, 1981). A aplicação de amido em produtos que são armazenados sob refrigeração, como pudins, sobremesas e iogurtes, apresenta problemas com relação à estabilidade devido ao fenômeno de retrogradação, que ocorre em dois estágios: rápida recristalização da molécula de amilose no estágio inicial de resfriamento dos géis de amido, seguido pela lenta cristalização da amilopectina (Miles et al., 1985). Portanto, há grande interesse em melhorar as propriedades de estocagem do gel de amido, incluindo a prevenção da retrogradação e da liberação de água (sinérese).

Estudos demonstram que os hidrocolóides causam alterações nas características de gelatinização e retrogradação do amido (Alloncle et al., 1989; Ferrero et al., 1994; Lee et al., 2002). Christianson et al. (1981) concluíram que as gomas guar, xantana e carboximetilcelulose antecipam o aumento inicial da viscosidade de pasta e aumentam significativamente a viscosidade final do amido de trigo. Biliaderis et al. (1997) mostraram que polissacarídeos de massas moleculares diferentes (xantana, β -glicana, arabinoxilana e goma guar) não afetaram a temperatura de gelatinização do amido de milho ceroso e do amido de trigo. No entanto, esses hidrocolóides aumentaram a temperatura de pico da gelatinização (T_p) e a entalpia de transição (ΔH) dos cristais de amido. Em 1998, Yoshimura et al. demonstraram que a adição de uma pequena quantidade de goma konjac (galactomanana) previniu a ocorrência de sinérese durante o armazenamento do amido de milho.

Estudos de sistemas contendo amido e gomas sugerem a ocorrência de um efeito sinérgico, ainda não esclarecido, entre esses ingredientes. Porém, sabe-se que esse efeito resulta em um aumento significativo da viscosidade das pastas de amidos (Alloncle et al., 1989; Christianson et al., 1981; Sudhakar, Singhal & Kulkarni, 1996; Liu, Eskin & Cui, 2003). As alterações provocadas pelos hidrocolóides na viscosidade dos sistemas amido-hidrocolóides dependem da estrutura química do hidrocolóide utilizado, se é iônico ou não-iônico (Annable et al., 1994), como exemplos tem-se a goma guar, um polissacarídeo não-iônico, formado por cadeias lineares de unidades de D-manopiranosil ligadas entre si por ligações β -1,4 e unidades de D-galactopiranosil, ligadas à cadeia principal de D-manoses por ligações α -1,6 (Goldstein et al., 1973). E, também, a goma xantana, polissacarídeo iônico, constituído de uma cadeia principal de unidades de D-glucose unidas entre si por ligações β -1,4 com resíduos alternados de D-manose e ácido D-glicurônico, na proporção molar de 2:1, formando a cadeia lateral, possuindo ainda, grupos acetil e pirúvico (Jansson et al., 1975). O retardo da retrogradação de géis de amidos devido à adição dos hidrocolóides fazem destes um dos ingredientes mais utilizados em produtos amiláceos (Fanta & Christianson, 1996).

No presente estudo, foram utilizados dois hidrocolóides, gomas guar e xantana, visando verificar a influência destes nas características de gelatinização e retrogradação de

amidos com diferentes teores de amilose (normal, ceroso e com alto teor de amilose) através de análises de propriedades térmicas e de pasta.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

Os ensaios foram realizados utilizando: (i) amido de milho normal - Melojel (M) – (27,8 % de amilose); (ii) amido de milho ceroso-Amioca (AP) – (98,2 % de amilopectina); (iii) amido de milho com alto teor de amilose – Hylon VII (AM) – (71,0 % de amilose), fornecidos pela *National Starch*. Os amidos apresentam as seguintes especificações físico-químicas: cor (branca e levemente amarelada), forma (pó fino), umidade máxima de 14 %, pH (solução a 20 %) de 4,5-7,0.

Os hidrocolóides utilizados foram: goma guar e goma xantana, fornecidos pela *Rhodia*. A goma xantana (Rhodigel 200®) obtida da fermentação pela bactéria *Xanthomonas campestris*, apresentando as seguintes especificações a 1 % em solução aquosa: viscosidade de 1200 a 1600 cP e pH de 6,0 a 8,0. A goma guar (Higum 55I) obtida do endosperma da semente da planta guar *Cyamopsis tetragonolobus*, apresentando as seguintes especificações a 1 % em solução aquosa: viscosidade de 5300 a 5500 cP e pH de 5,5 a 6,5.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Propriedades de pasta

As propriedades de pasta foram determinadas no *Rapid Visco Analyser-RVA* (Newport Scientific Instruments), Sidney, Austrália. As gomas guar e xantana nas concentrações de 0,15; 0,50; 0,85 e 1 % foram dissolvidas em água e os amidos normal e ceroso misturados nessa solução, totalizando 10 % de sólidos. Os amidos sem as gomas (controle) também foram analisados. O recipiente de alumínio contendo a amostra foi colocado no equipamento e submetido à análise pelo método Padrão 1, cujas condições de tempo e temperatura estão apresentadas na Tabela 1.

Os parâmetros medidos foram:

- viscosidade máxima (VM) a 95 °C (cP) – valor da viscosidade máxima obtida durante o aquecimento à temperatura constante de 95 °C;
- viscosidade final (VF) a 50 °C (cP) – valor da viscosidade máxima, obtido no ponto final do ciclo de resfriamento, à temperatura de 50°C;
- viscosidade mínima (Vm) a 95 °C (cP) – viscosidade mínima obtida a 95 °C;
- quebra (cP) - valor máximo de viscosidade atingida durante ou logo após a etapa de aquecimento menos a viscosidade mínima a 95 °C;
- retrogradação (cP) - viscosidade final a 50 °C menos a viscosidade mínima a 95 °C;
- temperatura de pasta (°C) – temperatura em °C que corresponde ao ponto onde inicia-se a formação de curva no gráfico.

Não foi possível determinar as propriedades de pasta do amido de milho com alto teor de amilose (AM), devido à temperatura requerida para a sua gelatinização (130-150 °C), atingida somente sob alta pressão. As análises de propriedades de pasta foram realizadas em duodecuplicatas (12 replicatas).

Tabela 1. Condições do teste no RVA

Tempo (minutos)	Temperatura (°C)
00:00	50
01:00	50
04:45	95
07:15	95
11:00	50
Tempo total: 13:00 minutos	

2.2.2 Calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry* –DSC)

Foram preparadas suspensões aquosas com concentração total de amido de 33% para os amidos normal (M) e ceroso (AP) e 66% para o amido com alto teor de amilose

(AM). As gomas guar e xantana foram adicionadas à estas suspensões na concentração de 1 % em relação ao teor de sólidos totais. Os amidos normal e ceroso foram submetidos a um ciclo de aquecimento de 35-120 °C a 10 °C/min e o amido com alto teor de amilose a um ciclo de 35-180 °C a 10 °C/min, sendo determinada a entalpia de gelatinização. Para a entalpia de retrogradação, as mesmas amostras foram armazenadas a 10 °C durante 21 dias e submetidas à análise por DSC, nas mesmas condições. Foi utilizada como referência uma cápsula vazia e a calibração feita com Índio. O equipamento utilizado foi o DSC-2910 (TA Instruments). Além das entalpias foram obtidos parâmetros de temperatura inicial (Ti) e temperatura de pico da gelatinização (Tp). Foi realizada uma análise de cada suspensão e os resultados foram expressos em °C e J/g.

2.2.3 Análise estatística

Os resultados de propriedades de pasta foram analisados através do emprego de análise de variância (Anova) e nos modelos significativos as médias comparadas entre si pelo teste de Tukey, ao nível de 5 % de significância, com o auxílio do programa estatístico SAS[®] Institute. Análise estatística dos resultados apresentada no Anexo (a).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedades de pasta

O efeito das gomas guar e xantana nas propriedades de pasta do amido de milho normal (M) e ceroso (AP) estão apresentados na Tabela 2.

Pode-se verificar que a viscosidade máxima a 95 °C, a viscosidade final a 50 °C e a viscosidade mínima a 95 °C do amido de milho normal aumentou significativamente com a adição de 0,50; 0,85 e 1 % da goma guar. Esta goma diminuiu significativamente a retrogradação, apresentando diferença significativa entre as amostras que continham as gomas e o controle, independente da concentração de goma utilizada. A adição de 0,85 e 1 % da goma aumentou a quebra da viscosidade do gel. A temperatura de pasta aumentou significativamente com a incorporação de 0,15 e 1 % de goma guar (Tabela 2).

Tabela 2. Efeito da adição das gomas guar (GG) e xantana (GX), nas concentrações de 0,15; 0,50; 0,85 e 1,0 % sobre as propriedades de pasta dos amidos de milho normal (M) e ceroso (AP)¹

Amidos	VM95 °C (cP)	VF50°C (cP)	Vm 95 °C (cP)	Quebra (cP)	Retrogradação (cP)	T(°C) de pasta	tp (min)
M + 0,00% GG	2937 ^d	3153 ^b	1934 ^c	1002 ^b	1218 ^a	75,02 ^b	5,03 ^a
M + 0,15% GG	2922 ^d	3094 ^c	1927 ^c	994 ^b	1167 ^b	75,43 ^a	5,07 ^a
M + 0,50% GG	3022 ^c	3157 ^b	2004 ^b	1017 ^b	1153 ^b	75,21 ^{ab}	5,18 ^b
M + 0,85% GG	3208 ^b	3269 ^a	2127 ^a	1080 ^a	1141 ^b	75,34 ^{ab}	5,21 ^b
M + 1,0% GG	3280 ^a	3301 ^a	2161 ^a	1119 ^a	1140 ^b	75,49 ^a	5,23 ^b
M + 0,00% GX	2937 ^a	3153 ^a	1934 ^c	1002 ^a	1218 ^a	75,02 ^c	5,03 ^d
M + 0,15% GX	2822 ^b	2926 ^b	1873 ^c	948 ^b	1053 ^b	76,12 ^b	5,17 ^c
M + 0,50% GX	2762 ^b	2935 ^b	2053 ^b	709 ^c	882 ^c	76,82 ^a	5,35 ^b
M + 0,85% GX	2604 ^c	2895 ^b	2053 ^b	551 ^d	842 ^{cd}	76,70 ^a	5,40 ^a
M + 1,0% GX	2625 ^c	2952 ^b	2128 ^a	497 ^c	823 ^d	76,87 ^a	5,49 ^a
AP + 0,00% GG	3950 ^b	2056 ^b	1667 ^a	2282 ^a	389 ^a	71,18 ^d	3,47 ^b
AP + 0,15% GG	3963 ^b	2105 ^{ab}	1689 ^a	2274 ^a	416 ^a	71,34 ^{cd}	3,52 ^b
AP+ 0,50% GG	4094 ^{ab}	2127 ^{ab}	1724 ^a	2370 ^a	403 ^a	71,64 ^{bc}	3,59 ^a
AP + 0,85% GG	4129 ^a	2148 ^{ab}	1725 ^a	2403 ^a	422 ^a	72,00 ^{ab}	3,62 ^a
AP + 1,0% GG	4185 ^a	2188 ^a	1765 ^a	2420 ^a	422 ^a	72,10 ^a	3,64 ^a
AP + 0,00% GX	3950 ^a	2056 ^a	1667 ^a	2282 ^a	389 ^a	71,18 ^c	3,47 ^d
AP + 0,15% GX	3963 ^a	2093 ^a	1663 ^a	2299 ^a	430 ^a	72,37 ^b	3,64 ^c
AP + 0,50% GX	3975 ^a	2078 ^a	1644 ^a	2330 ^a	433 ^a	73,56 ^a	3,76 ^b
AP+ 0,85% GX	3896 ^a	2044 ^a	1585 ^a	2310 ^a	463 ^a	73,50 ^a	3,80 ^{ab}
AP+ 1,0% GX	4008 ^a	2104 ^a	1640 ^a	2365 ^a	456 ^a	73,87 ^a	3,83 ^a

¹ VM 95°C= viscosidade máxima a 95 °C; VF 50 °C= viscosidade final a 50 °C; Vm 95 °C= viscosidade mínima a 95 °C; T (°C) de pasta= temperatura de pasta e tp= tempo de pico.

* Médias seguidas da mesma letra na vertical, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

A adição de goma xantana aos géis de amido normal diminuiu significativamente os valores de viscosidade máxima a 95 °C e viscosidade final a 50 °C. A viscosidade máxima

foi diminuída de 3280 cP para 2625 cP (10,63 % de redução) com a adição de 1% de goma, e ainda diminuiu significativamente a retrogradação do amido de milho normal. A incorporação da goma xantana aumentou significativamente a estabilidade do gel de amido, à medida que aumentou a concentração de goma adicionada, ao ser submetido à agitação mecânica na temperatura de cozimento, pois apresentou um valor de viscosidade de quebra significativamente menor se comparado ao controle. A mudança na viscosidade de quebra sugere que os grânulos de amido ficaram mais resistentes ao processamento térmico e à agitação mecânica com a incorporação da goma xantana, provavelmente devido às ligações estabelecidas com a amilose solúvel (Tabela 2). Com a adição de 0,15 % da goma xantana ao amido de milho normal, a temperatura de pasta foi aumentada de 75 °C para 76 °C, chegando a ~77 °C na concentração máxima desta goma.

No amido de milho ceroso a goma guar não exerceu efeito sobre a viscosidade mínima a 95 °C, quebra e retrogradação, porém promoveu um aumento significativo da viscosidade máxima a 95 °C, nas concentrações de 0,85 e 1 %, e da viscosidade final a 50 °C, na concentração de 1 %. A goma guar aumentou significativamente o tempo de pico a partir de 0,50 % de concentração.

A incorporação de goma xantana ao amido de milho ceroso não influenciou a viscosidade máxima a 95 °C, a viscosidade final a 50 °C e a viscosidade mínima a 95 °C, não detectou-se diferenças significativas entre as amostras adicionadas de gomas e o controle. Já o tempo de pico e a temperatura de pasta foram aumentados significativamente pela goma. A temperatura de pasta aumentou de 71 °C para 72 °C, chegando a ~ 74 °C com a adição de 1 % da goma xantana.

Pode-se verificar maior interação das gomas com a molécula de amilose, pois as mesmas modificaram mais as propriedades de pasta do amido de milho normal, que possui 27,8 % de amilose, do que do amido ceroso que possui apenas 1,8 % de amilose.

O aumento da viscosidade máxima de amidos adicionados de hidrocolóides foi reportado por vários autores anteriormente (Alloncle et al., 1989; Liu & Eskin, 1998; Sasaki et al., 2000). Christianson et al. (1981) que atribuíram o aumento da viscosidade à interação que ocorre com a parte solúvel (amilose solubilizada e amilopectinas de baixa massa molecular) do grânulo de amido e as gomas. Uma segunda explicação foi a de que a adição de gomas interage com os grânulos de amido, ocasionando suspensões mais viscosas

se comparado à suspensão de amido-água com a mesma concentração de amido. Alloncle et al. (1989) restringiram a água da fase contínua no gel de amido e verificaram que o intumescimento e aumento na concentração da goma nesta fase foi acompanhada por um grande aumento da viscosidade. Yoshimura et al. (1998) concluíram que a adição de hidrocolóides aumentou a concentração efetiva de amido pela imobilização das moléculas de água. O aumento ocorrido na viscosidade provocado pela goma guar pode ser devido a ligações com a amilose solúvel (lixiviada) do amido e com as amilopectinas de baixa massa molecular, e ainda, não se pode desconsiderar as propriedades da própria goma que também afeta a viscosidade de pasta dessas misturas.

Suhakar et al (1992) verificaram que a adição de 1 % de CMC triplicou o valor da viscosidade máxima do amido de milho normal, enquanto para o amido de amaranto a mesma quantidade da goma aumentou em um terço a viscosidade máxima.

Lee et al. (2002) obtiveram resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho quando avaliaram as propriedades de pasta de amido de batata doce e hidrocolóides com concentração total de sólidos de 7 %, e concluíram que a adição de 0,6 % da goma xantana reduziu a viscosidade máxima do amido em 17,07 %, enquanto a goma guar aumentou a viscosidade em 122 %.

Shi & Bemiller (2002) também verificaram que a adição de 0,4 % da goma xantana a uma suspensão de amido de batata a 7,5 % diminuiu a viscosidade máxima de 11220 cP para 2810 cP. Além da xantana, outras gomas aniônicas (alginato de sódio, CMC, pectina, k-carragena) também diminuíram a viscosidade máxima. Sekine, 1996 apud Shi et al. (2002) verificou que os grânulos de amido de milho aquecidos em solução de goma xantana não foram desintegrados no aquecimento, e a mistura resultante apresentou propriedades de uma suspensão de grânulos intumescidos em uma fase contínua, formada pela solução de xantana. A adição da goma promoveu uma diminuição da hidratação dos grânulos de amido, o que pode ser a causa da redução na viscosidade máxima do sistema amido-goma xantana-água. Lai et al. (2003) também verificaram redução da viscosidade de pasta dos amidos de milho normal e de trigo adicionados da goma HG (hsian-tsao) e explicaram que isso ocorreu devido à restrição da saída de amilose.

Christianson (1981) obtiveram resultados semelhantes, pois também observaram uma diminuição da viscosidade de quebra com a incorporação da goma xantana. Rojas et

al. (1999) sugeriram que ocorre uma interação entre a goma xantana e o amido que aumenta significativamente a estabilidade à agitação do sistema. Christianson (1982), após submeter o amido de trigo ao cozimento em excesso de água, sugeriram que a adsorção da goma xantana não ocorre apenas na superfície, mas também no interior do grânulo.

Funami et al. (2005) verificaram que a goma guar aumentou a viscosidade de quebra do amido de milho significativamente, tornando-o menos resistente à agitação mecânica. Ainda verificaram o aumento da temperatura de pasta do amido de milho normal em concentração de 15 % com a adição de 0,5 % de goma guar. Porém, para o amido de milho na concentração de 5 % a mesma goma diminuiu a temperatura de pasta. Pode-se verificar, portanto, que as alterações da temperatura de pasta são dependentes da concentração da suspensão avaliada.

Funami et al. (2005) elaboraram sistemas contendo amidos constituídos por 50, 26 e 14 % de amilose e gomas guar de massas moleculares diferentes (G3: 20,1; G6: 10,1 e G8: $0,02 \times 10^{-5}$ g/mol). As suspensões foram preparadas com 15 % de amido e 0,5 % de goma guar e foram determinadas as propriedades de pasta desses sistemas. A adição de G3 aumentou a temperatura de pasta do amido com 26 % de amilose e com 14 % de amilose. Porém, com amido com 50 % de amilose ocorreu justamente o contrário, pois a adição de G3 e G6 diminuiu a temperatura de pasta. Esses resultados serviram como suporte para a hipótese dos autores de que as interações entre a goma guar e a amilose foram responsáveis pelo aumento da viscosidade.

Bahnassey et al. (1994) utilizaram o RVA para o estudo dos efeitos da utilização de diferentes concentrações das gomas konjac, guar, gelana, xantana e locusta nas propriedades de pasta de amidos de trigo, milho, milho ceroso, mandioca e amaranto. Observaram que a viscosidade máxima aumentou na concentração máxima das gomas, especialmente com a locusta a 0,4 %. As gomas xantana e gelana foram as que promoveram o menor aumento. O aumento da viscosidade máxima pelas gomas também foi mais pronunciado com o amido de milho normal do que com o amido de milho ceroso. O amido de amaranto mostrou um aumento de viscosidade muito menor com todas as gomas, quando comparado aos outros amidos. Isso ocorreu, provavelmente, devido ao maior teor de amilose ~27 % presente no amido normal. A retrogradação também foi afetada pelas gomas, apresentando redução significativa.

Podem ser propostas duas explicações para as modificações ocasionadas pelas gomas nas propriedades de pasta dos amidos: (i) associação da goma com o grânulo de amido inchado ou com a amilose solúvel da pasta, e (ii) competição da goma com o amido pela água livre do sistema.

3.2 Propriedades térmicas

Os resultados das análises em DSC dos amidos, com e sem gomas, estão apresentados na Tabela 3. A temperatura de gelatinização do amido de milho com alto teor de amilose obtida foi 39,66 % mais alta que a do amido normal, e 41,32 % que a do amido ceroso. Este amido também apresentou entalpia de gelatinização 91,74 % superior se comparada ao amido normal e 99,68 % maior do que a entalpia do amido ceroso. Isto ocorre devido às diferenças na estrutura química da amilose e amilopectina que constituem os amidos: a amilopectina, que é formada por cadeias curtas ramificadas, possui os grupamentos hidroxila expostos e disponíveis para estabelecer ligações com as moléculas da água. Por isso, a amilopectina é mais facilmente hidratada e a perda da sua estrutura cristalina pelo calor ocorre com maior facilidade, necessitando de temperaturas menores para gelatinizar. No caso da amilose, ocorre o contrário, o fato de ser uma molécula linear e ter a estrutura de duplas hélices mais rígida, faz com que requeira uma temperatura mais alta para que ocorra a gelatinização, justificando a maior temperatura de pico de gelatinização pelo amido com alto teor de amilose, seguida dos amidos normal e ceroso.

A goma xantana causou uma diminuição de 8,20 % e 5,28 % na temperatura de gelatinização dos amidos normal e ceroso, respectivamente, e não alterou a temperatura de gelatinização do amido com alto teor de amilose. Segundo Sanderson (1982), a exata influência da goma xantana na temperatura de gelatinização do amido ainda não é conhecida, porém existem indicações que a presença de altos níveis de hidrocolóides (1 %) provoca uma diminuição na temperatura de gelatinização. Esta mesma goma aumentou 40,27 %; 296 % e 5,58 % a entalpia de gelatinização dos amidos normal, ceroso e com alto teor de amilose, respectivamente. O aumento da entalpia ocorreu pelo fato de a goma xantana reduzir a mobilidade molecular do amido, requerendo assim uma maior energia térmica para causar o rompimento dessas ligações no processo de gelatinização. Biliaderis

et al. (1997) verificaram que a adição de 1 % da goma xantana aumentou a entalpia de gelatinização do amido de milho ceroso.

Tabela 3. Efeito das gomas guar e xantana na temperatura e entalpia de gelatinização (T_{p1} e ΔH_1) e retrogradação (T_{p2} e ΔH_2) de géis de amidos de milho normal (M), ceroso (AP) e com alto teor de amilose (AM)

Amostras	Gelatinização			Retrogradação		
	T_{01} (°C)	T_{p1} (°C)	ΔH_1 (J/g de amido)	T_{02} (°C)	T_{p2} (°C)	ΔH_2 (J/g de amido)
M	64,92	77,26	88,97	44,94	55,86	3,495
MGG	70,04	76,06	1,87	50,52	58,43	0,586
MGX	29,53	70,92	124,8	45,20	59,32	3,779
AP	68,95	75,13	3,34	46,20	57,83	2,593
APGG	68,99	74,71	2,37	45,36	57,26	2,474
APGX	37,28	71,16	132,90	47,64	58,51	3,714
AM	105,11	128,05	1075,0	105,45	141,06	26,38
AMGG	105,51	130,07	1073,0	86,36	131,58	36,66
AMGX	101,90	127,84	1135,0	90,28	137,27	37,26

AP=amido de milho (99% de amilopectina) T_{01} = temperatura inicial de gelatinização
M= amido de milho normal (27% de amilose) T_{02} = temperatura inicial de retrogradação
AM= amido de milho com alto teor de amilose (71 % de amilose) T_{p1} = temperatura de pico de gelatinização
GG= goma guar GX= goma xantana T_{p2} =temperatura de pico de retrogradação

A goma guar não alterou a temperatura de gelatinização dos amidos avaliados. Quanto à entalpia de gelatinização, essa goma causou uma diminuição de 97,89 % na suspensão feita com o amido normal.

Lee et al. (2002) verificaram que a adição de 0,6 % de goma guar diminuiu a entalpia de gelatinização do amido de batata em 13,93 %, e a goma xantana aumentou a entalpia em 3,63 %.

Diferente ao observado no presente trabalho, Biliaderis et al. (1997) concluíram que a adição de polissacarídeos (xantana, β -glicana, arabinosilana e goma guar) em níveis de 1 a 2 % em base de amido não afetam a temperatura inicial de gelatinização de amido de milho ceroso e amido de trigo. No entanto, eles observaram um aumento na temperatura de pico e na entalpia de transição dos cristais de amido. Gudmundsson et al. (1991) mostraram que a adição de arabinosilana em níveis de 1 a 2 % em base seca aumentou o ΔH_1 do amido de trigo, diminuiu o ΔH_1 dos amidos de milho e batata, e não exerceu efeito sobre o ΔH_1 do amido de milho ceroso. Liu e Eskin (1998) reportaram que a adição de 0,35 % de mucilagem de mostarda amarela (goma) não provocou alterações na temperatura de gelatinização do amido de ervilha. Estes mesmos autores concluíram que a mucilagem de mostarda amarela (goma) não afetou a temperatura de pico dos amidos de trigo e arroz, porém promoveu um leve aumento na entalpia de transição (ΔH) destes amidos (Liu et al., 2003).

Em suspensões de amido de inhame diluídas (6 % p/p), a adição de 0,1; 0,3 ou 0,5 % das gomas guar e xantana não alterou as temperaturas (T_0 , T_p e T_C), e nem a entalpia de gelatinização desse amido (Mali et al., 2003).

A retrogradação é considerada um processo de cristalização da amilose e da amilopectina (Morris, 1990). A retrogradação da amilopectina é um processo reversível abaixo de 100 °C, porém a amilose necessita de maior energia para reverter a formação do cristal. Ferrero et al. (1994) verificaram que a cristalização da amilopectina registrada no DSC não é o único fenômeno que ocorre durante a retrogradação do amido. A retrogradação da amilose é desenvolvida quando o gel de amido é armazenado a -1 e -5 °C. Estes autores concluíram que durante a gelatinização, a amilopectina permanece mais tempo dentro do grânulo enquanto a amilose é lixiviada. Após resfriada, a amilose forma uma rede de gel ao redor dos grânulos, assim, a amilose está bastante exposta e tem potencial para estabelecer interações moleculares com outros componentes da pasta.

A goma xantana causou um aumento de 8,12; 43,23 e 41,24 % na entalpia de retrogradação dos amidos normal, ceroso e com alto teor de amilose, respectivamente. Ao contrário, a goma guar reduziu a entalpia de retrogradação dos amidos normal e ceroso em 83,23 e 4,58 %, respectivamente, e aumentou a entalpia de retrogradação do amido com alto teor de amilose em 41,24 %.

Segundo Yoshimura et al. (1999), a adição de 1 % de goma xiloglucana ao amido de milho normal aumentou a retrogradação dos géis nos 14 primeiros dias de armazenamento a 5°C, porém, depois de 21 dias, o nível de retrogradação do gel de amido controle foi maior que a retrogradação dos géis com a goma.

Aee et al. (1998) estudaram o efeito da sacarose sobre a gelatinização e retrogradação do amido de milho através da calorimetria diferencial de varredura e concluíram que a sacarose retardou significativamente a retrogradação. O menor valor de entalpia de retrogradação foi verificada na concentração máxima de sacarose (15 %). A redução da retrogradação não ocorreu no primeiro dia de armazenamento e sim depois de 14 dias, o que levou os autores a concluírem que a interação entre a sacarose e a amilose é menor do que a interação entre a sacarose e a amilopectina. Como sugestão, eles mencionaram a necessidade do desenvolvimento de estudos sobre a adição de sacarose em géis de amidos com diferentes proporções de amilose:amilopectina para confirmação de suas suposições.

Os hidrocolóides competem com as moléculas de amilose para o estabelecimento de ligações intermoleculares, diminuindo a quantidade de ligações amilose-amilose que são essenciais para a ocorrência da retrogradação. Sudhakar et al. (1996) também determinaram que a maior estabilidade aos processos de congelamento e descongelamento dos amidos adicionados de gomas foi devido à interação entre os hidrocolóides e a amilose, resultando em diminuição da retrogradação. No presente trabalho verificou-se, pela análise em RVA, que as gomas guar e xantana diminuíram a retrogradação do amido de milho normal, com maior efeito exercido pela goma xantana. Já, nos resultados obtidos na análise de calorimetria, verificou-se redução da retrogradação somente com a adição da goma guar aos amidos normal e ceroso. Tanto a goma guar quanto a goma xantana aumentaram o ΔH_2 de retrogradação do amido com alto teor de amilose.

Freitas et al. (2003) realizaram medidas reológicas para estudar a interação entre a goma xiloglucana e os amidos de milho CSM (66 % amilose) e CSP (99 % amilopectina) e os resultados mostraram que ocorre interação entre os amidos e esta goma. Nos dois amidos avaliados, a presença da goma promoveu um aumento de 75 % e 42 % na viscosidade dos amidos CSM e CSP, respectivamente. Os experimentos reológicos mostraram que as interações com a goma ocorrem em proporção maior com o amido CSM, que contém

amilose, do que com o amido CSP. A incorporação da goma ao amido CSM aumentou a estabilidade térmica do gel, indicativo da ocorrência de interações estáveis.

4. CONCLUSÕES

O presente estudo revelou que a adição da goma guar aumentou significativamente a viscosidade máxima da pasta dos amidos avaliados, enquanto a goma xantana diminuiu a viscosidade do amido de milho normal e não influenciou a viscosidade do amido de milho ceroso. A goma xantana conferiu maior estabilidade ao cisalhamento e ao aquecimento e reduziu a retrogradação do amido de milho normal. Ambas as gomas aumentaram a temperatura de pasta dos amidos avaliados.

A adição de 1 % da goma xantana diminuiu a temperatura de gelatinização dos amidos normal e ceroso, e não alterou a temperatura de gelatinização do amido com alto teor de amilose. Esta mesma goma aumentou a entalpia de gelatinização dos amidos avaliados, isto ocorreu provavelmente porque a goma xantana reduziu a mobilidade molecular do amido, dificultando o rompimento das ligações moleculares, necessitando, conseqüentemente, de maior energia térmica para gelatinizar. A goma guar não alterou as temperaturas de gelatinização dos amidos e diminuiu a entalpia de gelatinização do amido de milho normal.

Os resultados obtidos mostraram que as gomas modificam as propriedades de pasta e térmicas dos amidos avaliados, e que estas alterações dependem do tipo de amido e de goma utilizados.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à National Starch (Brasil) e à Rhodia (Brasil) pela doação, respectivamente, dos amidos e das gomas, utilizados nesta pesquisa. Ao CNPq pela concessão da bolsa de Doutorado ao autor e ao Faep pelo auxílio financeiro ao projeto.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AEE, L.H., HIE, K.N., NISHINARI, K. DSC and rheological studies of the effects of sucrose on the gelatinization and retrogradation of a corn starch. **Thermochimica Acta** v.322, p.39-46, 1998.
2. ALLONCLE, M., LEFEBVRE, J., LAMAS, G., DOUBLIER, J.L. A rheological characterization of cereal starch- galactomannan mixtures. **Cereal Chemistry**, v.66, p.90-93, 1989.
3. ANNABLE, P., FITTON, M.G., HARRIS, B., PHILLIPS, G.O., WILLIAMS, P.A. Phase behavior and rheology of mixed polymer systems containing starch. **Food Hydrocolloids**, v.8, p.351-359, 1994.
4. BAHNASSEY Y. A., BREENE W.M. Rapid visco-analyzer (RVA) pasting profiles of wheat, corn, waxy corn, tapioca and amaranth starches in the presence of konjac flour, gellan, guar, xanthan and locust bean gums. **Starch/Starke**, v.4, p.134-141, 1994.
5. BILIADERIS, C.G., ARVANITTOYANNIS, I., IZYDORCZYK, M.S., PROKOPOWICH, D.J. Effect of hydrocolloids on gelatinization and structure formation in concentrated waxy maize and wheat starch gels. **Starch/Starke**, v.49, p.278-283, 1997.
6. CHRISTIANSON, D.D. Hydrocolloid interaction with starches. In LINEBACK D.R., INGLET G.E. **Food Carbohydrates**, p.399-419,1982.
7. CHRISTIANSON D.D., HODGE J.E., OSBORN D., DETROY R.W. Gelatinization of wheat starch as modified by xanthan gum, guar gum and cellulose gum. **Cereal Chemistry**, v.58, n.6, p.513-517, 1981.
8. FANTA, G.F., CHRISTIANSON, D.D. Starch-hydrocollloid composites prepared by steam jet cooking. **Food Hydrocolloids**, v.10, p.173-178, 1996.

9. FERRERO, C., MARTINO, M.N., ZARITSKY, N.E. Corn starch-xanthan gum interaction and its effect on the stability during storage of frozen gelatinized suspensions. **Starch/Starke**, v.46, p.300-308, 1994.

10. FREITAS, R.A ; GORIN., P.A.J.; NEVES, J.; SIERAKOWSKI, M.R. A rheological description of mixtures of a galactoxiloglucan with high amylose and waxy corn starches. **Carbohydrate Polymers**, v.51, p.25-32, 2003.

11. FUNAMI, T., KATAOKA, Y., OMOTO, T., GOTO, Y., ASAI, I., NISHINARI, K. Food hydrocolloids control the gelatinization and retrogradation behavior of starch. 2^a Functions of guar gums with different molecular weights on the gelatinization behavior of corn starch. **Food Hydrocolloids**, v.19, p.15-24, 2005.

12. GOLDSTEIN, A.M.; ALTER, E.N.; SEAMAN, J.KK. GUAR GUM: In: WHISTLER, R. (Ed) **Industrial Gums**. New York: Associated Press, 1973. p.315

13. GUDMUNDSSONN, M., ELIASSON, A.C., BENGTSSON, S., AMAN, P. The effects of water soluble arabinoxylan on gelatinizationsand retrogradation of starch. **Starch/Starke**, v.43, p.5-10, 1991.

14. JANSSON, .E.; KENNE, L.; LINDBERG, B. Structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*. **Carbohydrate Research.**, v.45, p.275-282, 1975.

15. LAI, L.S.; LIU, Y.L., LIN, P.H. Rheological/textural properties of starch and crude hsian-tsau leaf gum mixed systems. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.83, p.1051-1058, 2003.

16. LEE M.H., BAEK M.H., CHA D.S., PARK H.J., LIM S.T. Freeze-thaw stabilization of sweet potato starch gel by polysaccharide gums. **Food Hydrocolloids**, v.16, p.345-352, 2002.

17. LIU, H., ESKIN, N.A.M. Interactions of native and acetylated pea starch with yellow mustard mucilage, locust bean gum and gelatin. **Food Hydrocolloids**, v.12, p.37-41, 1998.
18. LIU, H., ESKIN, N.A.M., CUI, S.W. Interaction of wheat and rice starches with yellow mustard mucilage. **Food Hydrocolloids**, v.17, p.863-869, 2003.
19. MALI, S., FERRERO, C., REDIGONDA, V., BELEIA, A.P., GROSSMANN, M.V.E., ZARITZKY, N.E. Influence of pH and hydrocolloids addition on yam (*Dioscorea alata*) starch pastes stability. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v.36, p.475-491, 2003.
20. MILES, M.J.; MORRIS, V.J.; ORFORD, .D.; RING, S.G. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. **Carbohydrate Research**, v.135, p.271-281, 1985.
21. MORRIS, V.B. Starch gelation and retrogradation. **Trend in Food Science and Technology**, v.1, p.2-6, 1990.
22. ROJAS, J.A., ROSSEL, C.M., BENEDITO DE BARBER, C. Pasting properties of different wheat flour-hydrocolloid systems. **Food Hydrocolloids**, v.13, p.27-33, 1999.
23. SANDERSON, G.R. The interactions of xanthan gum in food systems. **Progress in Food and Nutrition Science**, v.6, p.77-87, 1982.
24. SASAKI, T., YASUI, T., MATSUKI, J. Influence of non-satrch polysaccharides isolated from wheat flour on the gelatinization and gelation of wheat starches. **Food Hydrocolloids**, v.14, p.295-303, 2000.

25. SEKINE, M. Measurement of dynamic viscoelastic behavior of starch during gelatinization in a xanthan-gum solution. In: SHI, X., BEMILLER, J.N. Effects of food gums on viscosities of starch suspensions during pasting. **Carbohydrate Polymers**, v.50, p.7-18, 2002.
26. SHARMA S.C. Gums and hydrocolloids in oil water emulsions. **Food Technology**, v.35, n.1, p.59-67, 1981.
27. SHI, X., BEMILLER, J.N. Effects of food gums on viscosities of starch suspensions during pasting. **Carbohydrate Polymers**, v.50, p.7-18, 2002.
28. SUDHAKAR V., SINGHAL R.S., KULKARNI P.R. Starch-Galactomannan interactions: functionality and rheological aspects. **Food Chemistry**, v.55, n.3, p.259-264, 1996.
29. SUDHAKAR V., SINGHAL R.S., KULKARNI P.R. Starch-gum interactions: formulations and functionality using amaranth/corn starch and CMC. **Starch/Starke**, v.44, p.369-374, 1992.
30. YOSHIMURA M., TAKAYA T., NISHINARI K. Effects of xyloglucan on the gelatinization and retrogradation of corn starch as studied by rheology and differential scanning calorimetry. **Food Hydrocolloids**, v.13, p.101-111, 1999.
31. YOSHIMURA M., TAKAYA T., NISHINARI K. Rheological studies on mixtures of corn starch and konjac-glucomannan. **Carbohydrate Polymers**, v.35, p.71-79, 1998.

CAPÍTULO IV

ESTABILIDADE DE GÉIS DE AMIDO DE MILHO NORMAL, CEROSO E COM ALTO TEOR DE AMILOSE, ADICIONADOS DE GOMAS GUAR E XANTANA, DURANTE OS PROCESSOS DE CONGELAMENTO E DESCONGELAMENTO

F. H. Weber; F. P. Collares; Y.K. Chang

Laboratório de Cereais, Raízes e Tubérculos - Departamento de Tecnologia de Alimentos - Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas- C.P. 6121; CEP: 13083-862 – Campinas/SP - Brasil

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi estudar os efeitos das gomas guar e xantana sobre a estabilidade dos géis de amido de milho normal (27 % de amilose), ceroso (98 % amilopectina) e com alto teor de amilose (71 % de amilose), submetidos aos processos de congelamento e descongelamento. Os géis desses amidos, com concentração total de sólidos de 10 %, e adicionados das gomas (0,15; 0,50; 0,85 e 1%), foram submetidos a 5 ciclos de congelamento (20 h, -18°C) e descongelamento (4 h, 25°C), com exceção dos géis com alto teor de amilose, que foram submetido a apenas 1 ciclo, devido a perda da estrutura de gel. A determinação da sinérese (% de água liberada) foi realizada pela diferença entre as massas inicial e final das amostras. O gel de amido de milho normal liberou 74,45 % de água ao ser submetido aos 5 ciclos de congelamento e descongelamento. A goma guar teve pouca influência na estabilidade dos géis de amido normal, somente no primeiro ciclo de congelamento e descongelamento a adição de 0,50 e 0,85 % de goma guar diminuiu significativamente a sinérese dos géis de 65,45 % para 62,62 e 63,84 %, respectivamente, já na concentração de 1 % de goma guar não houve redução. A adição de 1 % da goma xantana reduziu significativamente a sinérese do amido de milho normal de 74,45 % para 66,43 %. O gel de amido de milho ceroso apresentou sinérese de 69,55 %. No amido de milho ceroso a goma guar também teve pouca influência na estabilidade do gel, apresentando redução significativa de sinérese no primeiro ciclo de congelamento e descongelamento na concentração de 0,5 %. A adição de 0,85 e 1 % da goma xantana reduziu a sinérese dos géis de amido ceroso. O gel de amido de milho com alto teor de

amilose apresentou 62,72 % de sinérese no ciclo de congelamento e descongelamento a que foi submetido. O menor teor de sinérese foi obtido com o uso de 1 % da goma xantana, evidenciando ação crioprotetora principalmente da xantana que reduziu a sinérese dos géis de amido com alto teor de amilose em 15,27 % em relação ao controle (sem gomas).

ABSTRACT

The objective of the present work was to study the effects of guar and xanthan gums on the stability of normal (27 % amylose), waxy (99 % amylopectin) and high amylose (71 % amylose) corn starch gels, submitted to freeze and thaw processes. The gels of these starches with a total solids content of 10 % and added gums (0.15; 0.50; 0.85 and 1 %), were submitted to 5 freeze (20 h, -18°C) and thaw (4 h, 25°C) cycles, with exception of the high amylose gels that were submitted to only 1 cycle. Syneresis (% water released) was determined by the difference between the initial and final masses of the samples. The normal corn starch gel released 74.45 % water after being submitted to the five freeze-thaw cycles. Guar gum had little influence on the stability of normal corn starch gels, only in the first freeze-thaw cycle the addition of 0,50 and 0,85 % guar gum reduced syneresis of these gels of 65,45 % to 63,62 and 63,84 %, respectively, on the other hand, 1 % of guar gum no reduced syneresis. The addition of 1 % xanthan gum also reduced syneresis of normal corn starch of 74,45 % to 66.43 %. The waxy corn starch gel presented 69.55 % syneresis. Guar gum had little influence on the stability of waxy corn starch gels, showing a reduction in syneresis in the first freeze-thaw cycle in 0,5 % concentration. The incorporation of 0.85 and 1 % xanthan gum reduced syneresis in the waxy starch gels. The high amylose corn starch gel presented 62.72 % water loss in the freeze-thaw cycle it underwent. The lowest level of syneresis was reached with the use of 1 % xanthan gum, demonstrating the cryoprotective action of the gums, especially of xanthan gum, that reduced syneresis of the gels 15.27 %.

1. INTRODUÇÃO

A demanda por alimentos prontos tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, gerando uma necessidade cada vez maior de disponibilidade de alimentos congelados no mercado. No processo de congelamento, a água presente no alimento transforma-se em cristais de gelo, muitas vezes resultando em *stress* físico para a matriz estrutural do alimento. Quando o alimento é descongelado para o consumo, a água é facilmente exsudada da matriz, o que provoca uma perda geral da qualidade do alimento, principalmente com relação a perda da textura (Rahman apud Lee et al., 2002).

Em muitos alimentos congelados, o amido é usado como agente espessante e exerce a função de melhorar a consistência e a textura, devido às suas propriedades de pasta e capacidade de geleificação (Holmes & Solender, 1981). Vários autores estudaram a ocorrência de sinérese (liberação de água) devido à retrogradação e mudanças na textura de géis de amido que foram submetidos aos processos de congelamento e descongelamento. Wu & Seib (1990) determinaram que os géis de amido de centeio ceroso e de milho ceroso perderam 55 % de água durante os sete ciclos de congelamento e descongelamento a que foram submetidos. O gel de amido de feijão-de-lima, submetido a três ciclos de congelamento e descongelamento mostrou uma sinérese de 65 %, já os géis de amido de milho e batata apresentaram sinérese de 55 % e 60 %, respectivamente (Hoover & Martin, 1991). Géis de amido de trigo e arroz submetidos a dois ciclos de congelamento e descongelamento apresentaram sinérese de 37 e 26 %, respectivamente (Baker & Rayars, 1998).

A sinérese e outras mudanças das propriedades físicas de géis de amido induzidas pelo congelamento e descongelamento podem ser reduzidas pela adição de pequena quantidade de hidrocolóides. Vários pesquisadores têm se empenhado no estudo para o maior entendimento do mecanismo de crioproteção exercido pelos hidrocolóides (Igoe, 1982; Lee et al., 2002; Liu et al., 2003).

Lee et al. (2002) avaliaram o comportamento de géis de amido de batata doce submetidos a cinco ciclos de congelamento e descongelamento adicionados de várias gomas. A quantidade de goma utilizada foi de 0,3 e 0,6 % e o conteúdo total de sólidos do gel de 7%. Entre as gomas testadas; o alginato de sódio, a goma guar e a goma xantana

foram mais efetivas na redução da sinérese. Com a adição de 0,6 % da goma guar observou-se uma sinérese de 33 %, metade do valor obtido para o gel de amido controle (sem goma). A goma xantana a 0,3 %, no entanto, foi mais efetiva que a goma guar na redução da sinérese. A retrogradação induzida pelo congelamento e descongelamento foi retardada pela presença das gomas, onde o alginato de sódio foi mais efetivo que a goma guar e a goma xantana. Ferrero et al. (1994) também verificaram que a adição da goma xantana ao gel de amido de milho reduziu a retrogradação e, por consequência, a sinérese.

No presente estudo foram utilizados dois tipos de hidrocolóides com estruturas químicas distintas, justamente para verificar as diferenças dos efeitos dos mesmos sobre o amido de milho. Utilizou-se a goma guar, um polissacarídeo não-iônico, formado por cadeias lineares de unidades de D-manopiranosil ligadas entre si através de ligações β -1,4 e unidades de D-galactopiranosil, ligadas à cadeia principal de D-manoses por ligações α -1,6. E também, a goma xantana, polissacarídeo iônico, constituído de uma cadeia principal de unidades de D-glucose unidas entre si por ligações β -1,4 com resíduos alternados de D-manose e ácido D-glicurônico, na proporção molar de 2:1, formando a cadeia lateral, possuindo, ainda, grupos acetil e pirúvico.

Neste trabalho, verificou-se o efeito das gomas guar e xantana na estabilidade dos géis de amido de milho normal (27 % de amilose), ceroso (98 % amilopectina) e com alto teor de amilose (71 % de amilose), submetidos aos processos de congelamento e descongelamento.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Os ensaios foram realizados utilizando: (i) amido de milho normal - Melojel (M) – (27,8 % de amilose); (ii) amido de milho ceroso-Amioca (AP) – (98,2 % de amilopectina); (iii) amido de milho com alto teor de amilose – Hylon VII (AM) – (71,0 % de amilose), fornecidos pela *National Starch*. Os amidos apresentam as seguintes especificações físico-químicas: cor (branca e levemente amarelada), forma (pó fino), umidade máxima de 14 %, pH (solução a 20 %) de 4,5-7,0.

Os hidrocolóides utilizados foram: goma guar e goma xantana, fornecidos pela *Rhodia*. A goma xantana (Rhodigel 200®) obtida da fermentação pela bactéria *Xanthomonas campestris*, apresentando as seguintes especificações a 1 % em solução aquosa: viscosidade de 1200 a 1600 cP e pH de 6,0 a 8,0. A goma guar (Higum 55I) obtida do endosperma da semente da planta guar *Cyamopsis tetragonolobus*, apresentando as seguintes especificações a 1 % em solução aquosa: viscosidade de 5300 a 5500 cP e pH de 5,5 a 6,5.

2.2 Preparação dos géis de amido de milho normal e ceroso

As suspensões de amido de milho normal e ceroso, contendo as gomas (0,15; 0,50; 0,85 e 1%), com concentração total de sólidos de 10 %, foram gelatinizadas em banho-maria (Dubnoff TE 053, Tecnal, Brasil) durante 15 minutos, sob agitação mecânica (Fisatom, 720, Brasil) a 800 rpm. Os géis ainda quentes foram vertidos em placas de alumínio (altura 2 cm e diâmetro 8 cm), cobertos com filme plástico de PVC (MagiPack) e resfriado à temperatura ambiente por 1 hora. Para comparação dos resultados foram preparados géis dos amidos controle (sem adição de gomas).

2.3 Preparação do gel de amido com alto teor de amilose

Para o amido de milho com alto teor de amilose, foi utilizada a mesma concentração total de sólidos e de gomas dos géis de amido normal e ceroso. As suspensões foram gelatinizadas no reator *Pressure Reaction Apparatus* n° 4501 (Parr Instrument Company, USA), sob pressão de 55 psi, à temperatura de 150 °C. Após a preparação dos géis, estes foram colocados em placas de alumínio seguindo o procedimento descrito no item 2.2.

2.4 Metodologia de determinação da sinérese dos géis submetidos a ciclos de congelamento e descongelamento

Os géis preparados com o amido de milho normal e ceroso, adicionados das gomas foram submetidos a 5 ciclos de congelamento (20 h, -18°C) e descongelamento (4 h, 25°C) segundo metodologia estabelecida por Lee et al. (2002). Os géis de amido com alto teor de amilose contendo as gomas foram submetidos apenas a um ciclo de congelamento e descongelamento, devido à perda de a estrutura de gel, o que impossibilitou a realização de

outros ciclos. A determinação da sinérese (% de água liberada) foi realizada pela diferença entre as massas inicial e final das amostras. A técnica consiste em transferir o gel da placa de alumínio para um papel de filtro Whatmann nº 41 sobre um kitassato e proceder a filtração a vácuo por 10 minutos. Sobre a amostra foi colocado um peso de 1 kg para acelerar a saída da água. As determinações de sinérese foram realizadas em triplicata.

2.5 Análise Estatística

Os resultados das análises de sinérese foram analisados através do emprego de análise de variância (Anova) e nos modelos significativos as médias comparadas entre si pelo teste de Tukey, ao nível de 5 % de significância, com o auxílio do programa estatístico SAS[®] Institute. Análise estatística dos resultados apresentada no Anexo (b).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1, são apresentados os valores de sinérese obtidos para os géis de amido de milho normal adicionados de goma guar em diversas concentrações, submetidos aos cinco ciclos de congelamento e descongelamento. Nas condições experimentais utilizadas, o gel de amido de milho normal sem goma liberou 74,45 % de água depois de ser submetido aos cinco ciclos de congelamento e descongelamento. A adição de 0,50 e 0,85 % de goma guar diminuiu significativamente a sinérese dos géis de amido de milho normal no 1º ciclo de congelamento e descongelamento, porém este comportamento não foi verificado nos ciclos seguintes, onde a adição da goma em todas as concentrações testadas não mostrou diferença significativa no valor de sinérese em relação ao controle (sem goma). Lee et al. (2002) verificaram efeito adverso das gomas curdlana, gelana e carragena na estabilidade de géis de amido de batata doce, pois essas gomas aumentaram a sinérese dos géis em 14,16; 1,40 e 15,28 %, respectivamente.

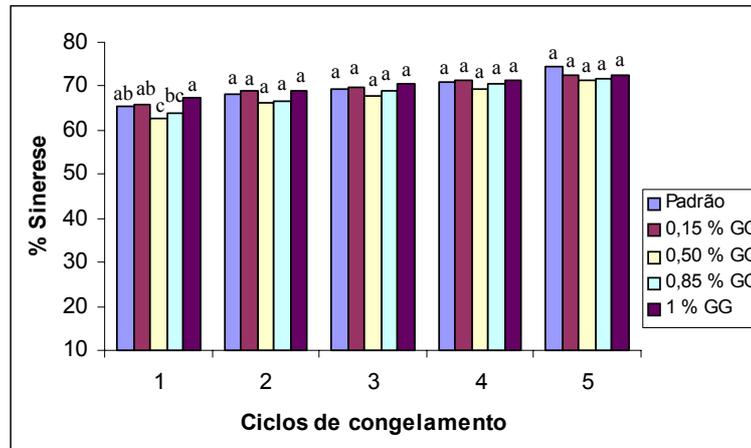


Figura 1. Estabilidade de géis de amido de milho normal adicionados de 0,15; 0,50; 0,85 e 1 % de goma guar (GG). *Letras iguais no mesmo ciclo, identificam valores que não diferem ao nível de 5 % de significância pelo teste de Tukey.

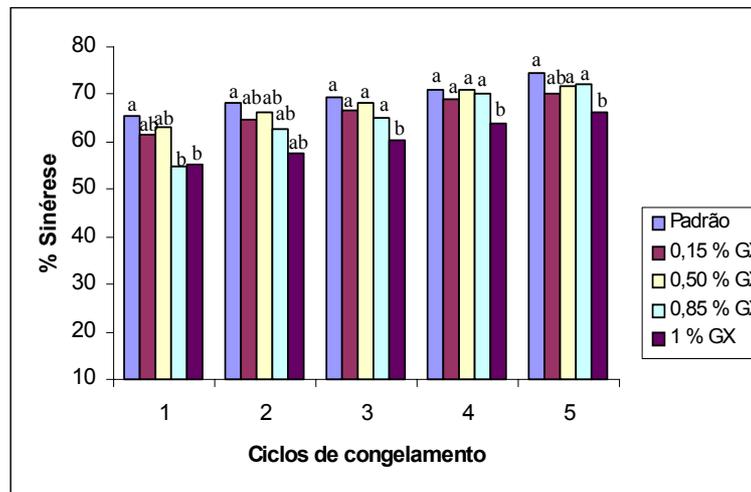


Figura 2. Estabilidade de géis de amido de milho normal adicionados de 0,15; 0,50; 0,85 e 1 % de goma xantana (GX). *Letras iguais no mesmo ciclo, identificam valores que não diferem ao nível de 5 % de significância pelo teste de Tukey.

Pode-se verificar, pelo gráfico da Figura 2, que a goma xantana foi mais eficiente na redução da sinérese do gel de amido normal do que a goma guar (Figura 1). Observou-se uma diminuição significativa da sinérese com o uso de 1 % desta goma, nos ciclos 1, 3, 4 e 5. A utilização de 0,85 % de goma estabilizou o gel no 1º ciclo, perdendo sua ação estabilizadora nos demais.

Lee et al. (2002) também verificaram que a goma xantana promoveu uma redução maior da sinérese de géis de amido de batata doce, quando comparada à goma guar e ao alginato de sódio. Ferrero et al. (1993) determinaram que a goma xantana diminuiu a sinérese de pastas de farinha de trigo e de géis de amido de milho. Os autores descobriram que a goma xantana diminuiu os efeitos adversos do congelamento, impedindo a formação de uma estrutura esponjosa, resultante da retrogradação da amilose. As moléculas de amilose que foram lixiviadas dos grânulos no processo de gelatinização ficam expostas e podem estabelecer novas ligações moleculares, que no caso são estabelecidas com a goma xantana. Este fato reduz a possibilidade de associações amilose-amilose, que são as principais ligações envolvidas no processo de retrogradação, pois quando essas moléculas se reassociam ocorre a expulsão da água intramolecular do gel dando origem à sinérese. Não foi verificado pelos autores, efeito da goma xantana na retrogradação da amilopectina.

Lo & Ramsden (2000) reportaram resultados similares e concordaram com essa teoria. Estes pesquisadores chegaram à conclusão de que a goma xantana aumentou a estabilidade de géis de amido de arroz submetidos à ciclos contínuos de congelamento e descongelamento, porém o efeito sobre géis de amido de trigo e de milho foi mínimo. A diferença foi atribuída a baixa quantidade de amilose presente no amido de arroz em relação ao amido de trigo e milho, portanto qualquer alteração na amilose presente no grânulo de amido resultou em grandes alterações na retrogradação do amido de arroz. Eles também concordaram que a goma xantana reage de alguma maneira impedindo as ligações amilose-amilose. Challen (1993) também enfatizou a excepcional habilidade que a goma xantana possui de interagir com as cadeias do amido em relação às outras gomas, como por exemplo as gomas guar e locusta/jataí. As propriedades estabilizadoras da goma xantana ocorrem devido à capacidade que esta goma tem de penetrar na rede do gel congelado e estabelecer ligações com as cadeias de amido (Slade & Levine 1986).

Sudhakar et al. (1996) também determinaram que a maior estabilidade aos processos de congelamento e descongelamento dos amidos adicionados de gomas foi devido a interação entre os hidrocolóides e a amilose, resultando em diminuição da retrogradação, e conseqüentemente, da sinérese. Os mesmos pesquisadores avaliaram o teor de sinérese de géis de amido de milho normal adicionados das gomas guar e goma locusta/jataí e concluíram que a adição de 0,2 % dessas gomas diminuiu a sinérese de 60,3 % (amido sem goma) para 37,6 e 35,3 %, respectivamente. No presente trabalho, a redução da sinérese do gel de amido normal foi de 74,45 % (controle) para 66,43 % com a adição de 1% da goma xantana.

Sudhakar et al (1992) verificaram que os géis de amido de milho adicionados de carboximetilcelulose (CMC) apresentaram uma estabilidade maior ao congelamento e descongelamento, ou seja uma sinérese menor se comparados ao gel controle (sem goma). O aumento na estabilidade foi proporcional à quantidade adicionada, que variou de 0,25 a 1 %.

Os géis de amido de milho ceroso apresentaram sinérese inferior (69,55 %) aos géis de amido de milho normal (74,45 %). Isto ocorreu possivelmente porque a retrogradação das cadeias de amilopectina, que tem sua estrutura ramificada, é menor e mais lenta, devido à dificuldade que as moléculas possuem de se rearranjarem. Sudhakar et al. (1992) também verificaram uma estabilidade maior dos géis de amido de amaranto, que é formado praticamente pela molécula de amilopectina, quando comparados aos géis de amido de milho normal.

No primeiro ciclo de congelamento e descongelamento, os valores de sinérese dos géis de amido ceroso foram baixos, ficando na faixa de 7,66 % para o padrão e 4 % para o gel com 1 % da goma guar. A adição de 0,5 % da goma guar diminuiu significativamente a sinérese. A partir do segundo ciclo, ocorreu uma liberação maior de água acima de 40 %. A goma guar estabilizou o gel no 1º ciclo, não afetando a estabilidade do gel nos demais ciclos em todas as concentrações usadas, pois não detectou-se diferença significativa entre os géis com a goma e o controle (Figura 3).

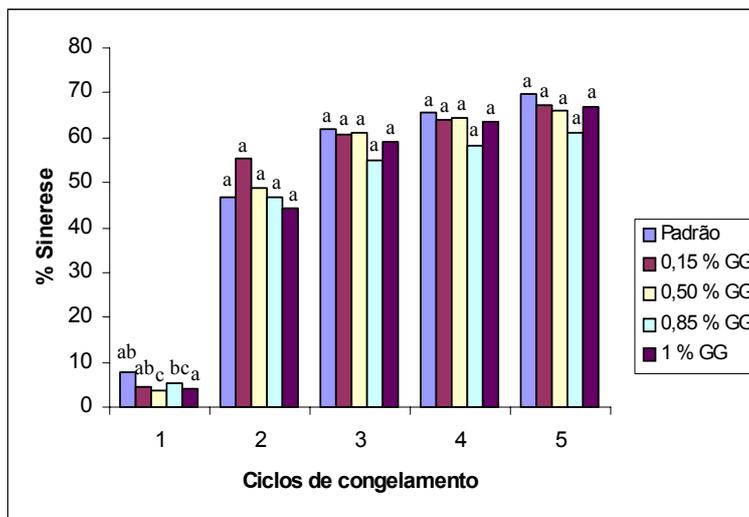


Figura 3. Estabilidade de géis de amido de milho ceroso adicionados de 0,15; 0,50; 0,85 e 1 % de goma guar (GG). *Letras iguais no mesmo ciclo, identificam valores que não diferem ao nível de 5 % de significância pelo teste de Tukey.

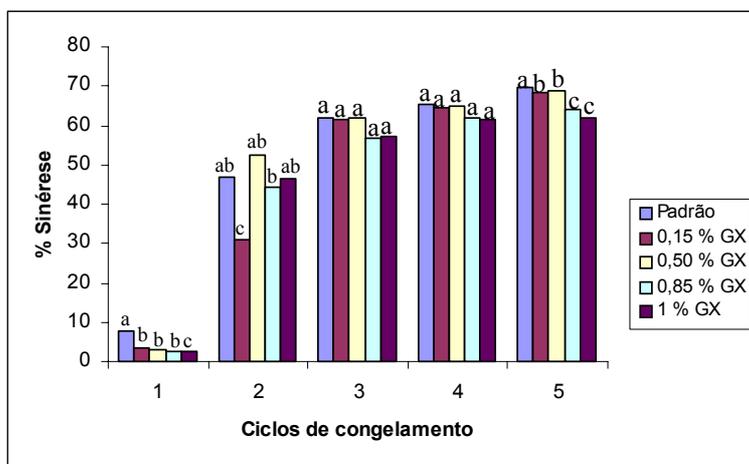


Figura 4. Estabilidade de géis de amido de milho ceroso adicionados de 0,15; 0,50; 0,85 e 1 % de goma xantana (GX). *Letras iguais no mesmo ciclo, identificam valores que não diferem ao nível de 5 % de significância pelo teste de Tukey.

A goma xantana atuou na estabilidade dos géis de amido de milho ceroso, apresentando diminuição significativa da sinérese nos ciclos 1 e 5. No ciclo 2 a redução significativa ocorreu com 0,15 % de goma, e nos ciclos 3 e 4 não houve redução. No

primeiro ciclo, a sinérese foi reduzida significativamente, onde de 0,15 a 0,85 % apresentou a mesma redução e a 1 % houve a maior redução da sinérese (Figura 4).

O gel de amido de milho com alto teor de amilose sem goma apresentou 62,72 % de sinérese no ciclo de congelamento e descongelamento. Esse valor foi diminuído com a adição das gomas guar e xantana nas concentrações de 0,15 a 1 %. Pode-se verificar a ação crioprotetora das gomas, principalmente da xantana, que reduziu a sinérese em 15,27 %, na concentração de 1 % (Figura 5).

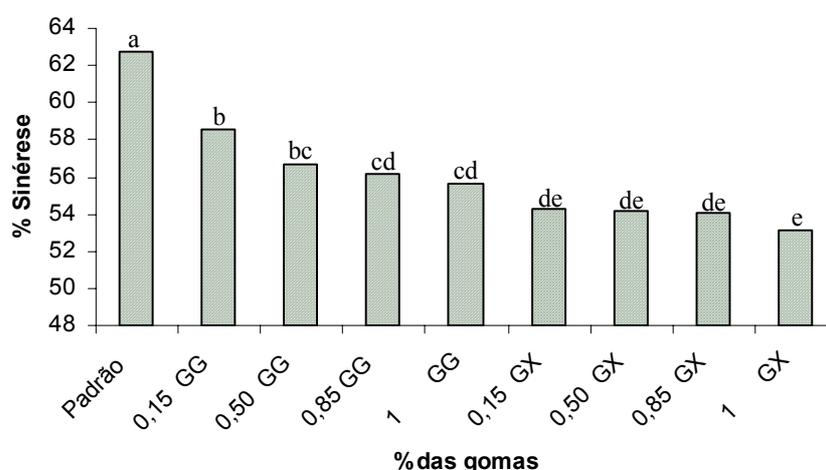


Figura 5. Estabilidade de géis de amido de milho com alto teor de amilose adicionados das gomas guar e xantana submetidos a um ciclo de congelamento e descongelamento. Onde: GG = goma guar e GX = goma xantana. *Letras iguais identificam valores que não diferem ao nível de 5 % de significância pelo teste de Tukey

Liu et al (2003) também concluíram que a mucilagem de mostarda amarela diminuiu a sinérese dos géis de amido de arroz e de trigo e atribuíram essa diminuição às prováveis interações entre a molécula de amilose e a goma. Outros autores (Ferrero et al., 1994; Sudhakar et al., 1992 e 1996) obtiveram resultados similares sustentando a teoria proposta por Christianson et al. (1981). Lee et al. (2002) propuseram que os efeitos estabilizadores promovidos pelos hidrocolóides na estrutura do gel de amido resultam de interações com a água e com a amilose do amido na mistura.

4. CONCLUSÕES

O gel de amido de milho normal liberou 74,45 % de água ao ser submetido a cinco ciclos contínuos de congelamento e descongelamento. A adição de 0,50 e 0,85 % de goma guar diminuiu significativamente a sinérese dos géis de amido de milho normal no 1º ciclo de congelamento e descongelamento, porém este comportamento não foi verificado nos ciclos seguintes, onde a adição da goma em todas as concentrações testadas não mostrou diferença significativa no valor de sinérese em relação ao controle (sem goma). A adição de 1 % da goma xantana diminuiu significativamente a sinérese do gel de amido normal, nos ciclos 1, 3, 4 e 5.

O gel de amido de milho ceroso apresentou sinérese de 69,55 %. A goma guar, neste caso na concentração de 0,5 % apresentou efeito similar ao observado para o amido normal. A goma xantana atuou na estabilidade dos géis de amido de milho ceroso, apresentando diminuição significativa da sinérese nos ciclos 1 e 5. No ciclo 2 a redução significativa ocorreu com 0,15 % de goma, e nos ciclos 3 e 4 não houve redução.

O gel de amido de milho com alto teor de amilose apresentou 62,72 % de sinérese no ciclo de congelamento e descongelamento a que foi submetido. O menor teor de sinérese foi obtido com o uso de 1 % da goma xantana, evidenciando sua ação crioprotetora que reduziu a sinérese dos géis em 15,27 %.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a National Starch e a Rhodia pela doação, respectivamente, dos amidos e das gomas. Ao CNPq pela concessão da bolsa de Doutorado e ao FAEP pelo auxílio financeiro ao projeto.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAKER, L.A., RAYARS, P. Freeze-thaw stability of amaranth starch and the effects of salt and sugars. **Cereal Chemistry**, v.75, p.301-307, 1998.
2. CHALLEN, I. A. Xanthan gum: a multifunctional stabilizer for food products. In K. Nishinari & E. Doi. **Food Hydrocolloids** (pp 135-140). New York: Plenum Press, 1993.
3. CHRISTIANSON D.D., HODGE J.E., OSBORN D., DETROY R.W. Gelatinization of wheat starch as modified by xanthan gum, guar gum and cellulose gum. **Cereal Chemistry**, v.58, n.6, p.513-517, 1981.
4. FERRERO, C., MARTINO, M.N., ZARITSKY, N.E. Corn starch-xanthan gum interaction and its effect on the stability during storage of frozen gelatinized suspensions. **Starch/Starke**, v.46, p.300-308, 1994.
5. FERRERO, C., MARTINO, M.N., ZARITSKY, N.E. Stability of frozen starch pastes. Effect of freezing, storage and xanthan gum addition. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.28, p.350-356, 1993.
6. HOLMES, Z.A., SOLENDER, A. Macrostructure of selected raw starches and selected heated starch dispersion. **Journal of the American Dietetic Association**, v.78, p.153-160, 1981.
7. HOOVER, R.S.C., MARTIN, A.M. Isolation and characterization of lima bean (*Phaseolus lunatus*) starch. **Journal of Food Biochemistry**, v.15, p.117-136, 1991.
8. IGOE, R.S. Hydrocolloid interactions useful in food systems. **Food Technology**, v.4, p.72-74, 1982.

9. LEE M.H., BAEK M.H., CHA D.S., PARK H.J., LIM S.T. Freeze-thaw stabilization of sweet potato starch gel by polysaccharide gums. **Food Hydrocolloids**, v.16, p.345-352, 2002.
10. LIU, H., ESKIN, N.A.M., CUI, S.W. Interaction of wheat and rice starches with yellow mustard mucilage. **Food Hydrocolloids**, v.17, p.863-869, 2003.
11. LO, C. T., RAMSDEN, L. Effects of xanthan and galactomannan on the freeze/thaw properties of starch gels. **Nahrung**, v.44, p.211-214, 2000.
12. RAHMAN, M.S. Food Preservation by freezing. In: Lee M.H., Baek M.H., Cha D.S., Park H.J., Lim S.T. Freeze-thaw stabilization of sweet potato starch gel by polysaccharide gums. **Food Hydrocolloids**, v.16, p.345-352, 2002.
13. SLADE, L., LEVINE, H. A polymer physicochemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products (SHPs). **Carbohydrate Polymers**, v.6, p.213-244, 1986.
14. SUDHAKAR V., SINGHAL R.S., KULKARNI P.R. Starch-galactomannan interactions: functionality and rheological aspects. **Food Chemistry**, v.55, n.3, p.259-264, 1996.
15. SUDHAKAR V., SINGHAL R.S., KULKARNI P.R. Starch-gum interactions: formulations and functionality using amaranth/corn starch and CMC. **Starch/Starke**, v.44, p.369-374, 1992.
16. WU, Y., SEIB, P.A. Acetylated and hydroxypropilated distarch phosphates from waxy barley: paste properties and freeze-thaw stability. **Cereal Chemistry**, v.67, p.202-208, 1990.

CAPÍTULO V

INTERAÇÃO DAS GOMAS GUAR E XANTANA NOS GÉIS DE AMIDO DE MILHO NORMAL, CEROSO E COM ALTO TEOR DE AMILOSE

F. H. Weber; M. T. P. S. Clerici; F. P. Collares; Y.K. Chang

Laboratório de Cereais, Raízes e Tubérculos - Departamento de Tecnologia de Alimentos - Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas- C.P. 6121; CEP: 13083-862 – Campinas/SP - Brasil

RESUMO

Os objetivos do presente trabalho foram: (i) verificar se a adição das gomas guar e xantana pode auxiliar na redução de efeitos negativos sobre a textura (dureza) de géis de amido de milho durante o armazenamento sob refrigeração; (ii) determinar o efeito das gomas sobre a extensão da hidrólise enzimática dos géis de amido de milho; (iii) analisar as interações químicas entre as gomas e os amidos com alto (71 %), médio (27 %) e mínimo (1,8 %) teor de amilose. Foram elaborados géis de amido de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose contendo as gomas (0,15; 0,50; 0,85 e 1%), com concentração total de sólidos de 10 %. Estes géis foram avaliados quanto à textura (armazenamento durante 7 dias a 10 °C), hidrólise enzimática, difração de raio-X e absorção no infravermelho. Os resultados mostraram que nos géis de amido de milho normal e com alto teor de amilose armazenados sob refrigeração durante 7 dias, a adição da goma xantana melhorou a textura e minimizou os efeitos da retrogradação nas concentrações em que foi adicionada. Verificou-se, também, que os géis do amido com alto teor de amilose apresentaram-se mais rígidos que os demais e que a adição da concentração mínima da goma xantana (0,15 %) reduziu significativamente a sua força. Esta goma também melhorou a textura dos géis do amido ceroso, porém com uma intensidade menor devido a menor retrogradação verificada para este amido. Os géis do amido normal e ceroso adicionados da goma guar apresentaram oscilações nos valores de força durante o armazenamento. Verificou-se que a concentração mínima necessária para que esta goma seja efetiva na diminuição da retrogradação é de 0,85 %. Não ocorreram modificações na textura dos géis de amido com alto teor de amilose adicionados de goma guar durante o armazenamento e verificou-se diminuição significativa

da força do gel somente no gel fresco (tempo 0) na concentração de 1 % da goma guar. A adição das gomas guar e xantana nos géis dos três amidos não alterou o padrão de difração de raio-X dos mesmos. O amido de milho ceroso apresentou maior resistência à ação da enzima α -amilase (fúngica e bacteriana), seguido dos amidos normal e com alto teor de amilose, respectivamente. Os géis do amido normal adicionados de 1 % das gomas xantana e guar após a hidrólise apresentaram massa molecular maior do que o gel sem goma, ou seja, as gomas dificultaram a ação da enzima e os géis foram menos hidrolisados. No amido com alto teor de amilose, verificou-se que a goma guar exerceu ação protetora contra a hidrólise e no gel de amido ceroso essa proteção foi ocasionada pela goma xantana. Através dos espectros de absorção no infravermelho, verificou-se que as interações mais importantes entre as gomas e os amidos foram as de hidrogênio, visualizadas na região entre 2500 a 3650 cm^{-1} . Assim, no gel retrogradado, o aumento da água livre depende do tipo de amido e da goma, tendo respostas distintas entre eles: (i) a goma guar aumentou a água livre no amido de milho normal e com alta amilose, porém não prejudicou o amido de milho ceroso; (ii) a goma xantana diminuiu a água livre nos amidos de milho normal, ceroso e com alta amilose.

ABSTRACT

The objectives of this work were (i) verify if the addition of guar and xanthan gums can help reduce the negative effects caused by cold storage on starch texture; (ii) determine the effect of the gums on the extension of enzymatic hydrolysis of corn starch gels; (iii) analyze the chemical interactions between the gums and the starches with a high (71 %), medium (27 %) and (1.8 %) content of amylose. Normal, waxy and high amylose corn starch gels containing the gums (0.15; 0.50; 0.85 and 1 %), with a total solid content of 10 %, were prepared. These gels were evaluated with respect to firmness (stored during 7 days at 10 °C), enzymatic hydrolysis, X-ray diffraction and infra-red absorption. The results showed that for the normal and high amylose corn starch gels, stored refrigerated during 7 days, the addition of xanthan gum improved texture and minimized the effects of retrogradation in the concentrations used. It was also observed that the high amylose corn starch gels were more rigid than the others and that the addition of xanthan gum at the minimum concentration used (0.15 %) reduced their force significantly. This gum also

improved the texture of waxy corn starch gels, however, at a lower intensity due to the lower trend to retrograde verified for this starch. The gels of normal and waxy starches with added guar gum presented variations in the values of force during storage. It was observed that the minimum concentration necessary for this gum to be effective against retrogradation was 0.85 %. There were no modifications in the texture of the gels prepared with high amylose starch and guar gum during storage. A significant reduction in the firmness of the gel was verified only for the fresh gel (time 0) and with the addition of 1 % guar gum. The addition of guar and xanthan gums to the three starches gels did not modify their X-ray diffraction patterns. Waxy corn starch presented greater resistance to the action of the enzyme α -amylase (fungal and bacterial), followed by normal and high amylose corn starches, respectively. After hydrolysis the gels of normal starch with 1 % added xanthan and guar gums had higher molecular weights than the gel without any gum, that is, the gums made the action of the enzyme more difficult and the gels were hydrolyzed less. Guar gum had a protective action against hydrolysis of high amylose starch and xanthan gum protected waxy starch. From the infra-red absorption spectra it could be observed that the most important interactions between the gums and the starches are hydrogen bonds, visualized in the region between 2500 and 3650 cm^{-1} , demonstrating that in the retrograded gels the increase of unbound water depends of the type of starch and of the gum, with different responses: (i) guar gum increased unbound water in normal and high amylose corn starches, however it is not detrimental to waxy corn starch; (ii) on the other hand, xanthan gum reduced unbound water in normal, waxy and high amylose corn starches.

1. INTRODUÇÃO

As formulações à base de amido podem ter suas propriedades modificadas (aumento de viscosidade, redução da retrogradação, redução da sinérese e características de textura favoráveis) através do uso de pequenas quantidades de hidrocolóides. A goma guar (galactomanana extraída do endosperma da semente da planta *Cyamopsis tetragonolobus*), alginatos, carragenas e goma xantana (polissacarídeo extracelular produzido por *Xanthomonas campestris*) estão entre os hidrocolóides mais utilizados como estabilizantes (Mali et al., 2003).

Em alguns estudos, foram verificados os efeitos positivos do uso de hidrocolóides na diminuição da rigidez de textura de géis de amido de milho (Ferrero et al., 1994; Kruger et al., 2003; Lai et al., 2003).

Mali et al. (2003) avaliaram a estabilidade de géis de amido de inhame (*Dioscorea alata*) adicionados das gomas guar e xantana, armazenados em temperatura de refrigeração (4 °C). Os autores verificaram que ocorreram modificações consideráveis na textura dos géis, sendo observada forte exsudação nos géis sem a adição de hidrocolóides. A sinérese ocorrida devido à retrogradação da amilose, originou géis de textura muito firme. A incorporação de 0,5 % de xantana retardou a ocorrência da sinérese nestes géis.

Tester & Sommerville (2003) avaliaram o efeito de hidrocolóides sobre a gelatinização, absorção de água e hidrólise enzimática dos amidos de milho e de trigo. A hidrólise por (alfa-amilase) e a gelatinização foram avaliadas na presença de cinco hidrocolóides (goma arábica, carragena, guar, pectina e xantana) em diferentes concentrações. A principal modificação causada pelos hidrócoloides na gelatinização foi com relação à diminuição da mobilidade da fração de água do sistema, causando com isso uma restrição da gelatinização. Pode-se verificar que a hidrólise dos géis que continham os hidrocolóides foi menor que a do gel preparado apenas com amido. Isto se deve ao fato de os hidrocolóides diminuírem a hidratação das regiões amorfas do amido durante a gelatinização, promovendo restrição ao ataque pela enzima alfa-amilase.

Os objetivos do presente trabalho foram: (i) verificar se a adição das gomas guar e xantana pode auxiliar na redução de efeitos negativos sobre a textura de géis de amido de milho durante o armazenamento sob refrigeração; (ii) determinar o efeito das gomas sobre a extensão da hidrólise enzimática dos géis de amido de milho; (iii) analisar as interações químicas entre as gomas e os amidos com alto (71 %), médio (27 %) e mínimo (1,8 %) teor de amilose.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Os ensaios foram realizados utilizando: (i) amido de milho normal - Melojel (M) – (27,8 % de amilose); (ii) amido de milho ceroso-Amioca (AP) – (98,2 % de amilopectina); (iii) amido de milho com alto teor de amilose – Hylon VII (AM) – (71,0 % de amilose), fornecidos pela *National Starch*. Os amidos apresentam as seguintes especificações físico-químicas: cor (branca e levemente amarelada), forma (pó fino), umidade máxima de 14 %, pH (solução a 20 %) de 4,5-7,0.

Os hidrocolóides utilizados foram: goma guar e goma xantana, fornecidos pela *Rhodia*. A goma xantana (Rhodigel 200®) obtida da fermentação pela bactéria *Xanthomonas campestris*, apresentando as seguintes especificações a 1 % em solução aquosa: viscosidade de 1200 a 1600 cP e pH de 6,0 a 8,0. A goma guar (Higum 55I) obtida do endosperma da semente da planta guar *Cyamopsis tetragonolobus*, apresentando as seguintes especificações a 1 % em solução aquosa: viscosidade de 5300 a 5500 cP e pH de 5,5 a 6,5.

As enzimas utilizadas na hidrólise enzimática foram: (i) Panzyn FA 40 (enzima α -amilase fúngica, com atividade de 4.000 U/g) e (ii) AEO 019 (enzima α -amilase bacteriana, com atividade de 1.660 U/g), ambas fornecidas pela *Prozyn*.

2.2 Preparação dos géis de amido de milho e determinação da dureza dos géis

As suspensões de amido de milho normal e ceroso contendo as gomas (0,15; 0,50; 0,85 e 1%), com concentração total de sólidos de 10 %, foram gelatinizadas através do aquecimento em banho-maria (Dubnoff TE 053, Tecnal, Brasil) em ebulição, durante 15 minutos, sob agitação mecânica (Fisatom, 720, Brasil), a 800 rpm. Para o amido de milho com alto teor de amilose, as suspensões foram gelatinizadas no reator *Pressure Reaction Apparatus* n° 4501 (Parr Instrument Company, USA), sob pressão de 55 psi, à temperatura de 150 °C. Com o auxílio de uma seringa de 60 mL foram transferidos 25 mL do gel para frascos cilíndricos de alumínio (altura 6,5 cm e diâmetro 3,5 cm). Foram realizadas 6

repetições da medida de força (g) para cada gel, no Texturômetro *Stable Micro-System* TA-XT2. Foi utilizado um *probe* cilíndrico (P/0,5), na temperatura de 25 °C. Os géis foram avaliados nos tempos 0, 3, 5, e 7 dias de armazenamento a 10 °C (em recipientes herméticos) e nas seguintes condições experimentais:

- (i) velocidade do teste: 0,5 mm/s;
- (ii) velocidade de pré-teste (velocidade com que o *probe* desce até chegar à amostra): 1,0 mm/s;
- (iii) velocidade de pós-teste (velocidade com que o *probe* volta a posição inicial ao sair da amostra): 10,0 mm/s;
- (iv) força de contato (é a força inicial que o *probe* vai exercer na amostra para começar a registrar o gráfico): 10 g;
- (v) distância: (profundidade de penetração do *probe*) 8 mm, correspondente a 50 % de penetração;
- (vi) sensibilidade do aparelho: 5 g (M e AP) e 10 g (AM).

2.3 Difração de raio-X

O padrão de difração de raio-X foi obtido utilizando-se um difratômetro de Raio-X Rigaku. Os géis preparados, segundo metodologia descrita no item 2.2, foram congelados a -18 °C, liofilizados em liofilizador Pirani 501-Edwards colocados em um porta amostras situado em um plano a um ângulo θ de 5° da fonte de raios-X (conhecido como ângulo de Bragg). A faixa de medição foi de 5° e 90° com uma velocidade de 0,45 graus/min, operando a 35 kV e 15 mA, com radiação incidente $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ de $\text{CuK}\alpha$. Os difractogramas foram obtidos num ângulo de 2 a 30° na escala de 2θ . As porcentagens de cristalinidade, dado um padrão de referência, foram estimadas pelo *software* acoplado ao equipamento, seguindo a seguinte Equação (5.1):

$$\% \text{ de cristalinidade} = \frac{\text{Área dos picos}}{\text{Área total} - \text{Área do ruído}} \quad (5.1)$$

2.4 Hidrólise enzimática *in vitro*

Seguindo a metodologia proposta por Poutanen et al. (1996), as suspensões dos amidos normal e ceroso e as gomas (na concentração de 9 % de amido e 1 % de goma = 10 % de sólidos totais) foram gelatinizadas em banho-maria em ebulição (Dubnoff TE 053, Tecnal, Brasil) durante 20 minutos, sob agitação mecânica (Fisatom, 720, Brasil), a 800 rpm e, então, resfriadas a 50 °C. Para o amido com alto teor de amilose, foi utilizada a mesma concentração total de sólidos e de gomas utilizados para os outros amidos, e as suspensões foram gelatinizadas no reator *Pressure Reaction Apparatus* n° 4501 (Parr Instrument Company, USA), sob pressão de 55 psi, à temperatura de 150 °C. Para cada 100 g de gel adicionou-se 50 g de solução preparada com tampão (fosfato de sódio - 0,05 M com 0,02 % de azida) e enzima fúngica ou bacteriana, na concentração de 500 U/g. Após um período de incubação de 24 h na temperatura ótima de cada enzima (fúngica: 38 °C e bacteriana: 55 °C), a hidrólise foi interrompida submetendo-se as amostras a uma inativação térmica (100 °C durante 10 minutos). Após o resfriamento dos géis hidrolisados, o amido foi precipitado com 250 mL de etanol (99,5 %) e com 50 mL de acetona, e depois seco em estufa a 50 °C por 24 h.

2.5 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

Para a determinação da massa molecular dos amidos hidrolisados, bem como sua distribuição de massa molecular foi utilizada a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O equipamento (cromatógrafo) composto por um conjunto de três colunas e uma pré-coluna VARIAN série Micropak, conectadas em série na seqüência de poro decrescente. A quantificação das amostras foi realizada a partir da integração dos cromatogramas com o auxílio do *software*, Millennium v2.10, e a distribuição da massa molecular das amostras, através da curva de calibração. As amostras e os padrões de dextrana foram dissolvidos em água Milli-Q em uma concentração de 0,4 % (p/v), e colocados em tubos apropriados do equipamento e deixadas em repouso por um período de 16 a 20 horas antes de serem injetadas. As condições de injeção foram: temperatura do forno e do detector: 40 °C; vazão do eluente: 1mL/min; tempo de corrida: 40 min.

2.6 Espectrometria no infravermelho

A análise de espectros no infravermelho foi realizada visando caracterizar os amidos e as gomas e verificar as possíveis interações químicas que ocorrem durante o processo de gelatinização e retrogradação. Foram preparadas 28 amostras pela mistura de 100 mg de KBr com 10 mg de cada material a ser analisado: (i) amidos em pó; (ii) gomas em pó; (iii) amidos gelatinizados liofilizados, adicionados ou não das gomas guar e xantana; (iv) géis retrogradados e liofilizados, adicionados ou não das gomas guar e xantana. Este material foi colocado dentro de um conjunto formatador, sendo as pastilhas formatadas ao aplicar-se, com auxílio de uma prensa hidráulica marca Carver, uma pressão de 8 ton/cm² por 5 minutos. Os espectros infravermelhos (4000 a 400 cm⁻¹) das amostras foram obtidos em um espectrofotômetro por transformada de Fourier (FTIR), modelo FTLA2000-100, usando as técnicas de análise qualitativa e análise diferencial.

2.7 Análise estatística

Os resultados das análises de força dos géis foram analisados através do emprego de análise de variância (Anova) e nos modelos significativos as médias comparadas entre si pelo teste de Tukey, ao nível de 5 % de significância, com o auxílio do programa estatístico SAS[®] Institute. Análise estatística dos resultados apresentada no Anexo (c).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Dureza dos géis

3.1.1 Interação de géis de amido com a goma xantana

Os géis de amido de milho normal adicionados de 0,5; 0,85 e 1,00 % de goma xantana apresentaram valores de força (g) significativamente ($p \leq 0,05$) inferiores ao padrão, durante o armazenamento. No sétimo dia de armazenamento, ainda verificou-se que os géis com 0,15 % também apresentaram diminuição significativa da força do gel. Os menores valores de força dos géis foram observados com o uso da concentração de 1% da goma (Tabela 1).

Yoshimura et al. (1998), avaliando a textura de géis de amido de milho e goma konjac durante 15 dias de armazenamento a 5°C e concluíram que esta goma também diminuiu a força do gel.

Tabela 1. Força de géis de amido de milho normal – M, ceroso – AP e com alto teor de amilose – AM adicionados da goma xantana – GX e armazenados a 10 °C

Amidos	Tempo de armazenamento (dias)			
	Zero dias	3 dias	5 dias	7 dias
M + 0,00% GX	38,62 ^a	50,28 ^a	64,88 ^a	82,30 ^a
M + 0,15% GX	34,47 ^{ab}	51,69 ^a	64,30 ^a	68,16 ^b
M + 0,50% GX	28,12 ^c	37,15 ^b	45,22 ^b	53,52 ^c
M + 0,85% GX	30,11 ^{bc}	35,61 ^b	36,69 ^{bc}	43,91 ^{cd}
M + 1,00% GX	16,30 ^d	25,47 ^c	29,69 ^c	35,46 ^d
AP + 0,00% GX	12,62 ^a	18,42 ^a	17,08 ^a	16,54 ^b
AP + 0,15% GX	12,52 ^a	17,15 ^{ab}	16,55 ^a	17,71 ^a
AP + 0,50% GX	12,18 ^a	15,72 ^{cd}	16,54 ^a	16,17 ^b
AP + 0,85% GX	11,88 ^a	15,31 ^d	15,45 ^b	15,99 ^b
AP + 1,00% GX	10,84 ^b	16,79 ^{bc}	14,68 ^b	18,80 ^a
AM + 0,00% GX	1554,18 ^a	2041,85 ^a	2106,48 ^a	2192,83 ^a
AM + 0,15% GX	1344,42 ^b	1908,58 ^b	1942,40 ^b	2028,11 ^b
AM + 0,50% GX	1277,19 ^b	1813,17 ^{bc}	1878,09 ^c	1964,56 ^b
AM + 0,85% GX	1174,27 ^c	1684,57 ^d	1723,07 ^e	1789,61 ^c
AM + 1,00% GX	1150,03 ^c	1710,93 ^{cd}	1789,09 ^d	1838,24 ^c

Médias seguidas da mesma letra na vertical, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Os valores da força dos géis de amido de milho ceroso com a goma xantana também são apresentados na Tabela 1. A adição da goma provocou uma diminuição da força do gel de amido ceroso, porém o efeito foi menos pronunciado em comparação com o amido

normal. Isto pode ter ocorrido pelo fato da retrogradação desta molécula ocorrer após um tempo mais prolongado de armazenamento, que pode ser de alguns dias ou semanas. A molécula de amilopectina é formada por cadeias ramificadas curtas que apresentam dificuldade de se rearranjar, por isso, geralmente, os géis de amilopectina mostram pouca tendência para a retrogradação (Parker & Ring, 2001).

Nos resultados de força dos géis do amido com alto teor de amilose e a goma xantana observou-se que a adição de goma nos géis ocasionou uma redução significativa ($p \leq 0,05$) nos valores de força, em todos os tempos de armazenamento avaliados, aumentando a estabilidade destes géis (Tabela 1).

Os géis de amido com alto teor de amilose apresentaram valores de força na faixa de 1.600 a 2.100 g, valores muito superiores aos encontrados para o amido normal que variaram de 38 a 82 g, ambos para o padrão, demonstrando a maior tendência de ocorrer o fenômeno de retrogradação com o gel de alto teor de amilose.

Lai et al. (2003) avaliaram o efeito da goma HG (hsian-tsao) sobre as propriedades reológicas dos amidos de milho normal e ceroso e de trigo, e também verificaram que os géis preparados com a goma eram menos duros. Atribuíram a redução da força dos géis à capacidade da goma de impedir a saída da amilose dos grânulos, retardando dessa forma, as ligações amilose-amilose. E, ainda, concluíram que para cada um dos amidos, a concentração ideal da goma para o desenvolvimento de propriedades reológicas favoráveis foi dependente da estrutura química do amido.

3.1.2 Interação de géis de amido com a goma guar

Os valores de força do gel de amido normal adicionado da goma guar estão apresentados na Tabela 2. Pode-se observar que os valores de força do gel com a utilização de 0,15 % de goma guar apresentaram comportamento semelhante ao padrão, não apresentando diferença significativa. Na concentração de 0,50 %, a goma provocou um aumento da força do gel do tempo zero até 3 dias de armazenamento, demonstrando que é necessária uma concentração maior de goma para que se tenha o efeito de redução da retrogradação dos géis. Já no 5º e 7º dia de armazenamento, estes géis não diferiram do padrão. No 7º dia de armazenamento, os géis com 0,85 e 1% da goma apresentaram força significativamente ($p \leq 0,05$) inferior ao padrão (Tabela 2).

Tabela 2. Força de géis de amido de milho normal – M, ceroso – AP e com alto teor de amilose – AM adicionados da goma guar – GG e armazenados a 10 °C

Amidos	Tempo de armazenamento (dias)			
	Zero dias	3 dias	5 dias	7 dias
M + 0,00% GG	38,62 ^{bc}	50,28 ^b	64,88 ^{ab}	82,30 ^a
M + 0,15% GG	35,66 ^c	52,54 ^b	68,25 ^a	76,91 ^{ab}
M + 0,50% GG	46,17 ^a	63,22 ^a	69,92 ^a	74,39 ^{ab}
M + 0,85% GG	42,47 ^{ab}	46,75 ^b	57,77 ^{bc}	66,63 ^b
M + 1,00% GG	42,12 ^{ab}	46,53 ^b	50,31 ^c	67,54 ^b
AP + 0,00% GG	12,62 ^a	18,42 ^a	17,08 ^c	16,54 ^c
AP + 0,15% GG	11,95 ^{ab}	16,66 ^b	21,96 ^a	21,44 ^a
AP + 0,50% GG	12,28 ^a	15,48 ^{cd}	20,55 ^b	18,01 ^b
AP + 0,85% GG	11,05 ^{bc}	14,78 ^d	15,35 ^d	18,60 ^b
AP + 1,00% GG	10,56 ^c	16,95 ^b	16,72 ^c	16,05 ^c
AM + 0,00% GG	1554,18 ^{ab}	2041,85 ^a	2106,48 ^a	2192,83 ^a
AM + 0,15% GG	1621,93 ^a	2186,29 ^a	2243,95 ^a	2240,72 ^a
AM + 0,50% GG	1548,04 ^{ab}	2166,71 ^a	2224,43 ^a	2230,55 ^a
AM + 0,85% GG	1507,06 ^b	2141,30 ^a	2222,04 ^a	2202,48 ^a
AM + 1,00% GG	1399,12 ^c	2082,61 ^a	2225,84 ^a	2275,54 ^a

Médias seguidas da mesma letra na vertical, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Os valores de força dos géis de amido ceroso adicionados da goma guar também estão apresentados na Tabela 2. Observou-se que ocorreram várias oscilações nos valores de força do gel durante o armazenamento. Os géis com 0,15 e 0,50 % de goma apresentaram força superior ao padrão no 5º e 7º dia de armazenamento, demonstrando que nessas quantidades a goma guar não exerce o efeito de impedir a retrogradação. Verificou-se ainda, que com o uso de 0,85 e 1 % da goma, no tempo zero de armazenamento, ocorreu uma diminuição significativa da força dos géis de amido de milho ceroso.

Observou-se nos resultados da força dos géis de amido de milho com alto teor de amilose adicionados da goma guar que, mesmo com a adição de diferentes concentrações de goma guar, esta não promoveu alterações significativas nos valores de força do gel nos tempos 3, 5 e 7 dias de armazenamento. No tempo 0, ou seja, no gel fresco, observou-se que a adição de 1% da goma guar diminuiu significativamente ($p \leq 0,05$) a força do gel (Tabela 2).

Mali et al. (2003) avaliaram a estabilidade de géis de inhame adicionados das gomas guar e xantana, armazenados em temperatura de refrigeração (4° C). Os autores verificaram que ocorreram modificações consideráveis na textura dos géis e foi observada forte exsudação nos géis sem a adição de hidrocolóides. A sinérese ocorrida nos géis devido à retrogradação da amilose, originou géis de textura muito firme. A incorporação de 0,5 % de goma xantana minimizou as mudanças na textura. Foi realizada a medida de força dos géis com a goma guar e a goma xantana, no período de 14 dias de armazenamento. Em ambos os géis, a força aumentou significativamente nas primeiras 24 horas de armazenamento, de 330 g para 1400 g no caso da goma guar e de 500 para 900 g com a goma xantana. Esse aumento da força, assim como no presente trabalho, ocorreu devido ao desenvolvimento de uma estrutura mais rígida que pode ser atribuída ao fenômeno de retrogradação (Miles et al., 1985). Durante o restante do período de armazenamento, a força permaneceu constante nos géis adicionados da goma xantana. A goma guar mostrou-se menos efetiva na prevenção da retrogradação da amilose, onde a força (g) aumentou ainda mais (1400 para 2500 g) na primeira semana de armazenamento, adquirindo estabilidade a partir deste período até o final do armazenamento. Assim, como no presente trabalho, a goma xantana também foi mais efetiva na manutenção da textura original dos géis de amido.

3.2 Difração de raio-X

A técnica de difração de raio-X detecta as repetições ordenadas regulares das hélices, refletindo a ordem tridimensional dos cristais de amido. Através desta classificação pode-se agrupar a maioria dos amidos de acordo com as suas propriedades físicas (Barron et al., 2001; Gallant et al., 1997). Constitui-se no melhor método para estimar a

cristalinidade, porém, para efeito de comparação, todas as amostras analisadas precisam conter a mesma quantidade de água (Collona et al., 1992).

Segundo Davis (1994), os grânulos de amido contêm regiões amorfas e cristalinas. As regiões amorfas são constituídas tanto pela amilose, que é quase completamente amorfa, quanto pela amilopectina, que possui regiões amorfas e regiões altamente ordenadas em estruturas cristalinas. As cadeias moleculares organizadas em estruturas cristalinas se apresentam em três formas ou arranjos: os padrões A, B e C. Geralmente, o amido de milho normal e ceroso apresentam padrões tipo A, já o amido com alto teor de amilose apresenta padrão tipo B. O padrão tipo C ocorre com o amido de algumas sementes de leguminosas. Quando o amido é gelatinizado, o padrão de difração é do tipo V, que é relativamente amorfo, apresentando baixa cristalinidade (Karim et al., 2000).

Os géis de amido de milho normal e ceroso liofilizados, analisados neste trabalho, apresentaram padrões de difração do tipo V (Figuras 1 e 2). A adição de gomas não modificou o padrão de difração dos mesmos (Figuras 1 a e b; Figuras 2 a e b) porém, diminuiu o grau de cristalinidade. Isto pode ser visto pela diminuição da intensidade do pico no ângulo de 27,5-teta. A amostra 1M apresentou 7,73 % de cristalinidade enquanto as amostras 5MG e 5MX apresentaram cristalinidade de 4,25 e 4,17% (resultados não apresentados).

Os géis de amido de milho com alto teor de amilose apresentaram o mesmo padrão de difração do amido de milho com alto teor de amilose *in natura* (padrão tipo B). Neste caso, também as gomas adicionadas não alteraram o padrão de difração (Figura 3 a e b).

Hellmann et al. (1954) demonstraram que o tipo de cristal formado nos géis de amido de cereais durante o armazenamento depende da concentração em que foram preparados. Géis de amido armazenados contendo mais de 43 % de umidade apresentaram padrão tipo B e géis com umidade inferior a 29 % apresentaram padrão tipo A.

Estudos recentes de difração de raio-X de géis de amilose e amilose precipitada de soluções aquosas têm demonstrado que a retrogradação da amilose envolve basicamente a gelificação via processo de cristalização, adquirindo padrão de difração do tipo B (Karim et al, 2000).

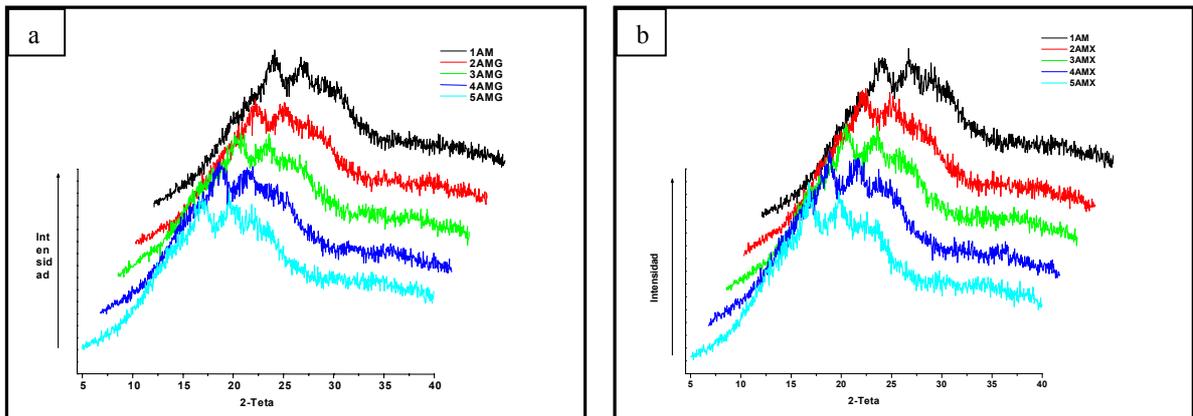


Figura 1. Difractogramas de raio-X dos géis de amido de milho M (normal) adicionados de: (a) goma guar e (b) goma xantana. Onde, 1M: padrão; 2M: 0,15 % de goma; 3M: 0,50 % de goma; 4M: 0,85 % de goma e 5M: 1 % de goma.

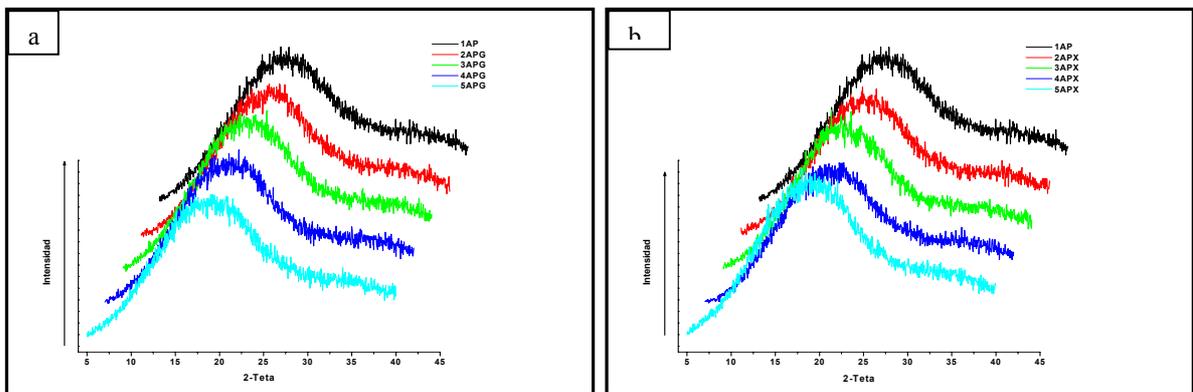


Figura 2. Difractogramas de raio-X dos géis de amido AP (ceroso) adicionados de: (a) goma guar e (b) goma xantana. Onde, 1AP: padrão; 2AP: 0,15 % de goma; 3AP: 0,50 % de goma; 4AP: 0,85 % de goma e 5AP: 1 % de goma.

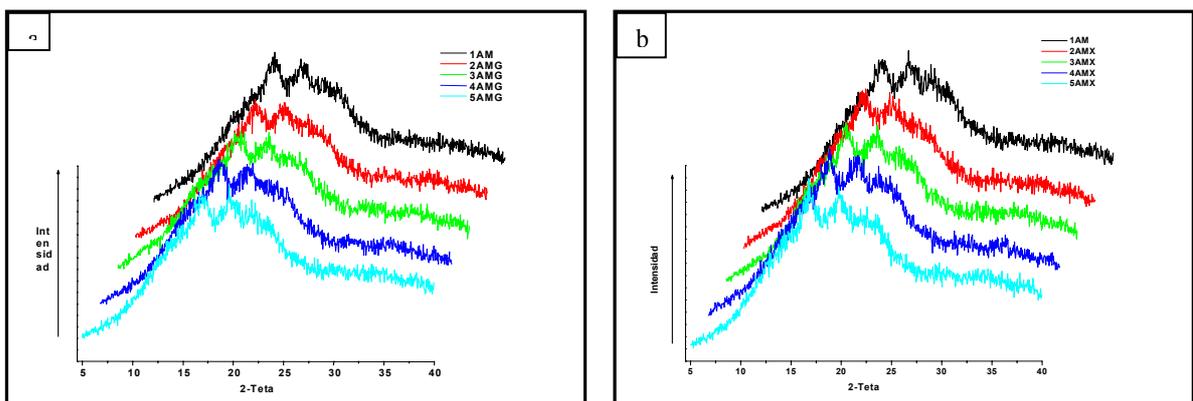


Figura 3. Difractogramas de raio-X do géis de amido AM (alto teor de amilose) adicionados de: (a) goma guar e (b) goma xantana. Onde, 1AM: padrão; 2AM: 0,15 % de goma; 3AM: 0,50 % de goma; 4AM: 0,85 % de goma e 5AM: 1 % de goma.

3.3 Hidrólise enzimática

A Figura 4 mostra o comportamento dos géis de amido de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose frente a ação da enzima α -amilase bacteriana. Pode-se verificar que o amido de milho ceroso apresentou maior resistência à ação enzimática, seguido dos amidos normal e com alto teor de amilose, respectivamente. A hidrólise mais intensa do gel de amido de milho com alto teor de amilose pode ser atribuída a uma gelatinização mais efetiva, pois o mesmo foi gelatinizado em uma temperatura de 150 °C. Os géis do amido normal adicionados de 1 % das gomas xantana e guar apresentaram massa molecular maior do que o gel sem goma, ou seja, as gomas dificultaram a ação da enzima e os géis foram menos hidrolisados. No amido com alto teor de amilose, verificou-se que a goma guar exerceu ação protetora contra a hidrólise e no gel de amido ceroso essa proteção foi ocasionada pela goma xantana.

Tester & Sommerville (2003) verificaram que a adição de 1 % de goma xantana e 0,5 % de goma guar diminuiu a extensão da hidrólise de géis de amido de milho normal, milho ceroso e de trigo. Estes autores concluíram que a redução da hidrólise desses géis ocorreu devido à capacidade das gomas se hidratarem facilmente em meio aquoso, diminuindo a quantidade de água livre para a gelatinização do amido. Com isso, a gelatinização é menor e, conseqüentemente, as enzimas têm menos acesso ao grânulo de amido, resultando em uma menor hidrólise.

Christianson (1982) determinou que a associação da goma xantana com a amilose solúvel do amido de trigo tornou o gel mais resistente à ação da enzima alfa-amilase do que o gel adicionado de outras gomas, possivelmente devido ao fato das ligações amilose-amilose terem sido impedidas por esta goma.

Brennan et al. (1996) avaliaram a influência da goma guar sobre o amido de pães de trigo e verificaram que a goma reduziu a digestibilidade *in vitro* do amido, ou seja, a hidrólise do amido foi menor nos pães com a goma guar. Esta observação evidenciou a hipótese de que os pães que possuem esta goma na formulação resultam em menor teor de glicose no sangue de pessoas que os consomem, se comparados ao pão normal. Isso ocorre devido à capacidade da goma de formar uma barreira física ao ataque enzimático, que por sua vez diminui a quebra do amido a açúcares menores, diminuindo a sua absorção.

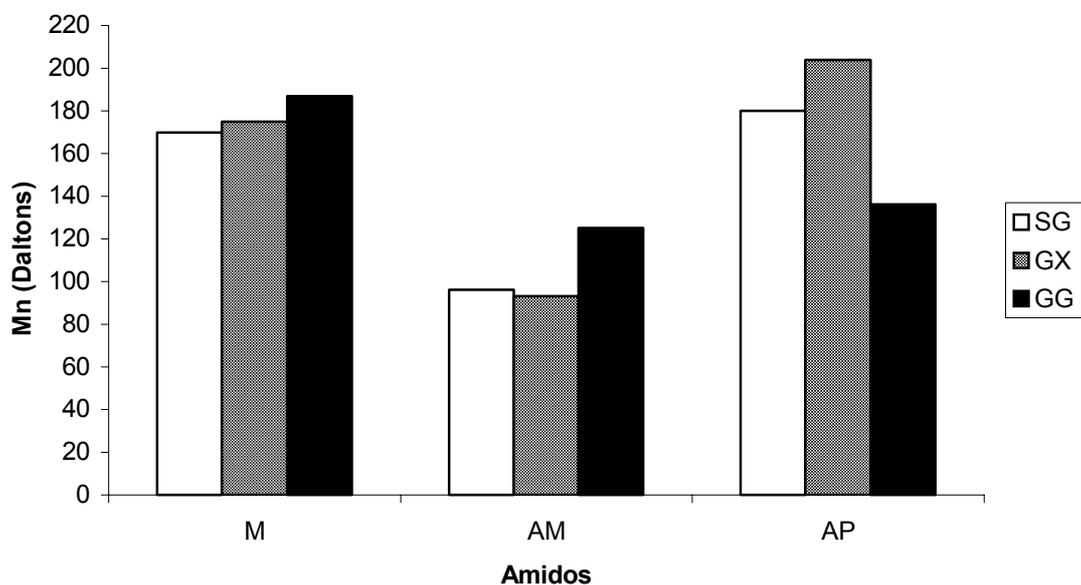


Figura 4. Massa molecular média numérica (Mn) dos produtos da hidrólise enzimática, por enzima α -amilase bacteriana, de géis de amido de milho normal (M), com alto teor de amilose (AM) e ceroso (AP) adicionados de 1 % das gomas guar (GG) e xantana (GX) e sem goma (SG).

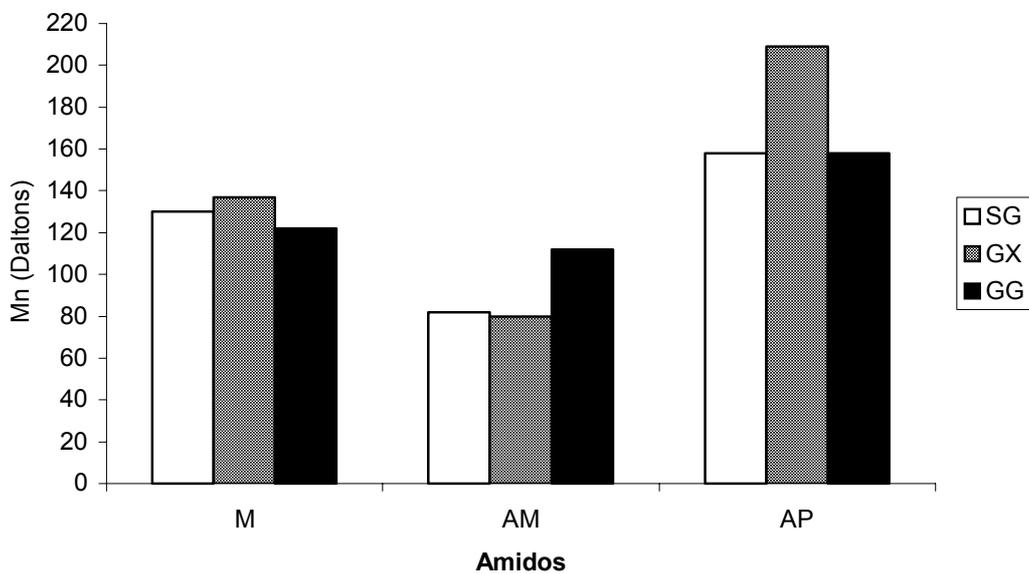


Figura 5. Massa molecular média numérica (Mn) dos produtos da hidrólise enzimática, por enzima α -amilase fúngica, de géis de amido de milho normal (M), com alto teor de amilose (AM) e ceroso (AP) adicionados de 1 % das gomas guar (GG) e xantana (GX) e sem goma (SG).

Na Figura 5, estão apresentados os resultados da hidrólise dos géis dos três amidos hidrolisados pela enzima α -amilase fúngica. Os resultados obtidos foram similares aos da Figura 4, porém com uma hidrólise maior em todos os géis, pois a α -amilase fúngica tem atividade (4.000 U/g) muito maior que a α -amilase bacteriana (1660 U/g) logo, no mesmo tempo e temperatura, ela deverá hidrolisar mais.

3.4 Espectrometria no infravermelho

Nas Figuras 6, 7 e 8, estão representados os espectros de absorção no infravermelho dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose, respectivamente. É possível verificar que os amidos apresentam as mesmas bandas, características de sua estrutura química, na região de 1350 a 910 cm^{-1} , que é uma região conhecida como a impressão digital do composto. Como se analisa geralmente os picos que aparecem com intensidade superior a 20%, alguns picos, apesar de presentes nos três tipos de amido, não foram registrados pelo *software* utilizado. Evidenciam-se diferenças na intensidade com que aparecem algumas funções orgânicas entre os amidos, como exemplo a diminuição da intensidade das hidroxilas (-OH), correspondentes a álcoois primários, secundários e terciários (1241 cm^{-1} , 1367 cm^{-1} e 1421 cm^{-1}).

Os espectros de absorção infravermelho das gomas guar e xantana são apresentados nas Figuras 9 e 10, respectivamente. A goma guar apresenta duas bandas, 2359 cm^{-1} e 1383 cm^{-1} (que podem corresponder ao ânion carboxilato, $-\text{COO}^-$) e bandas de ácido carboxílico (2928 cm^{-1} , 1638 cm^{-1}). Na goma xantana, a diferença está na presença da ligação éster (1733 cm^{-1}).

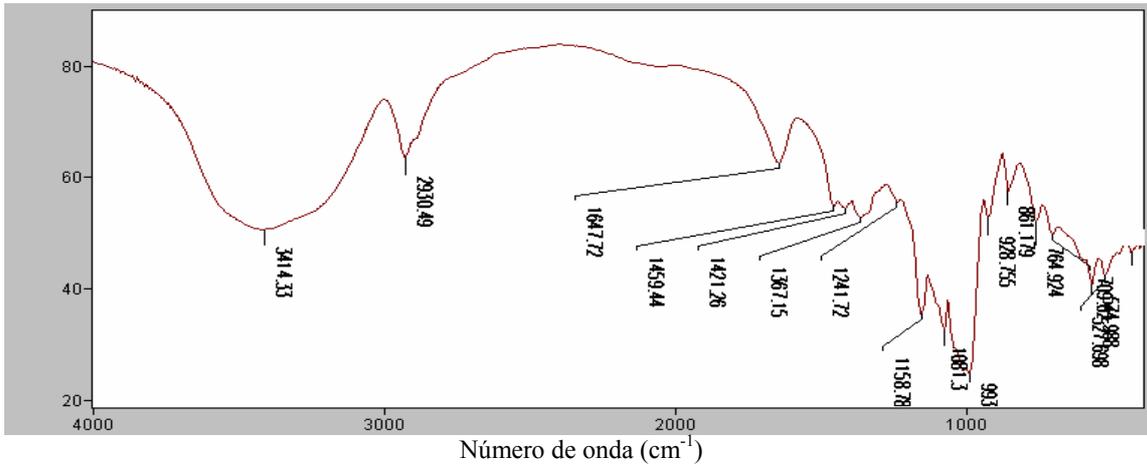


Figura 6. Espectro de absorção no infravermelho do amido de milho normal em pó.

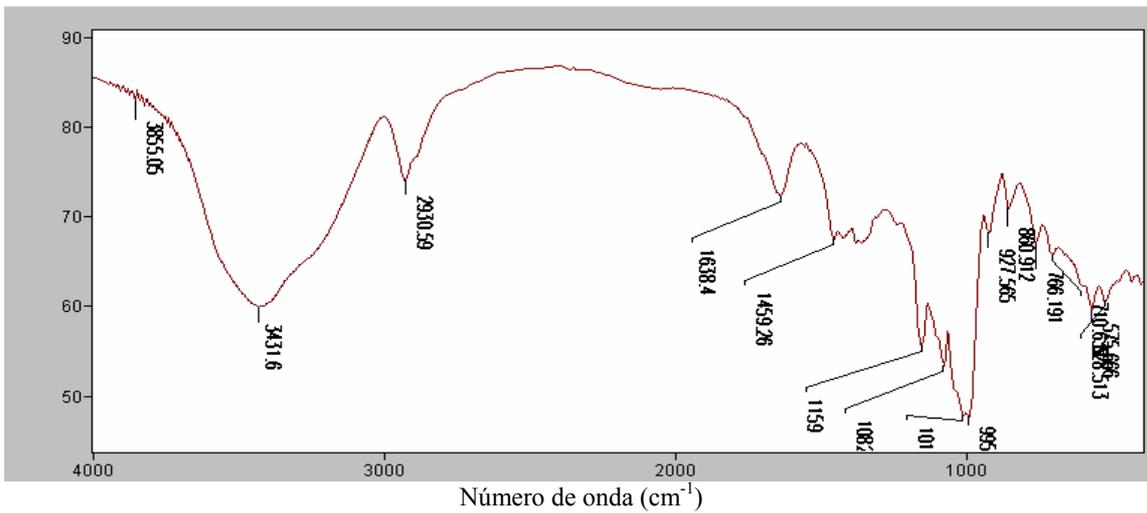


Figura 7. Espectro de absorção no infravermelho do amido de milho ceroso em pó.

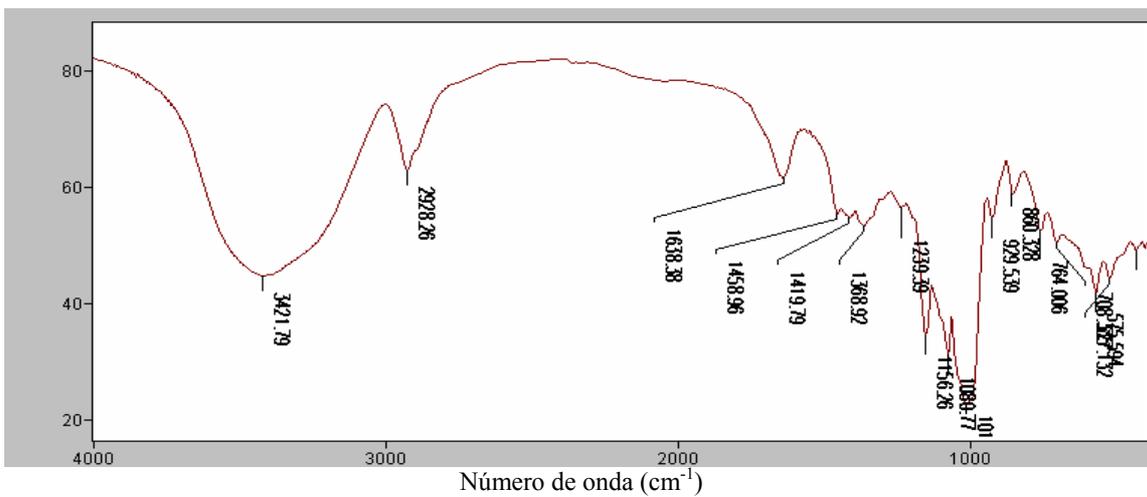


Figura 8. Espectro de absorção no infravermelho do amido de milho em pó com alto teor de amilose.

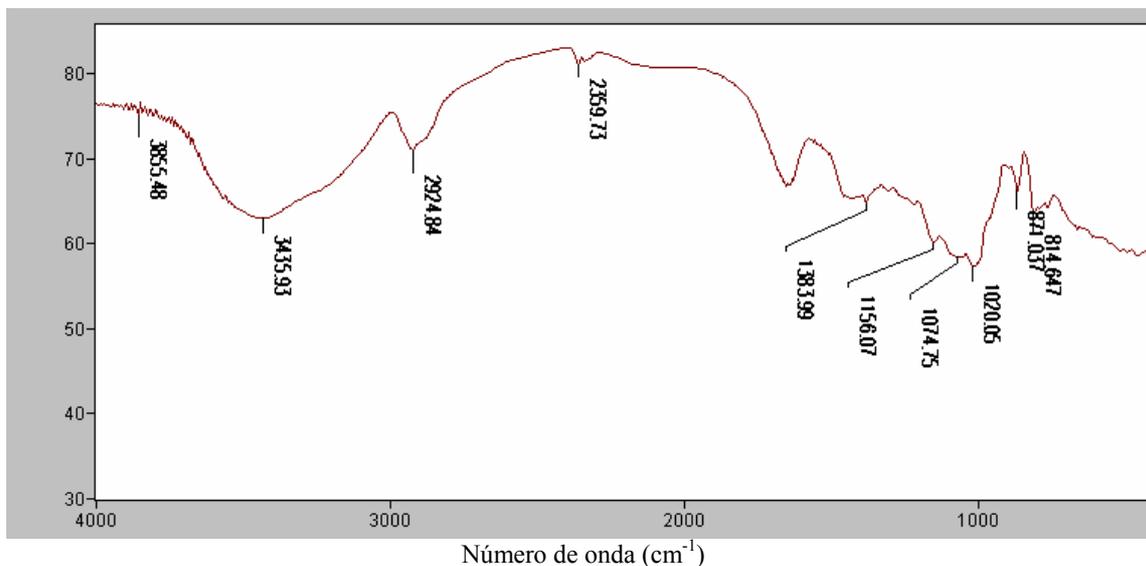


Figura 9. Espectro de absorção no infravermelho da goma guar.

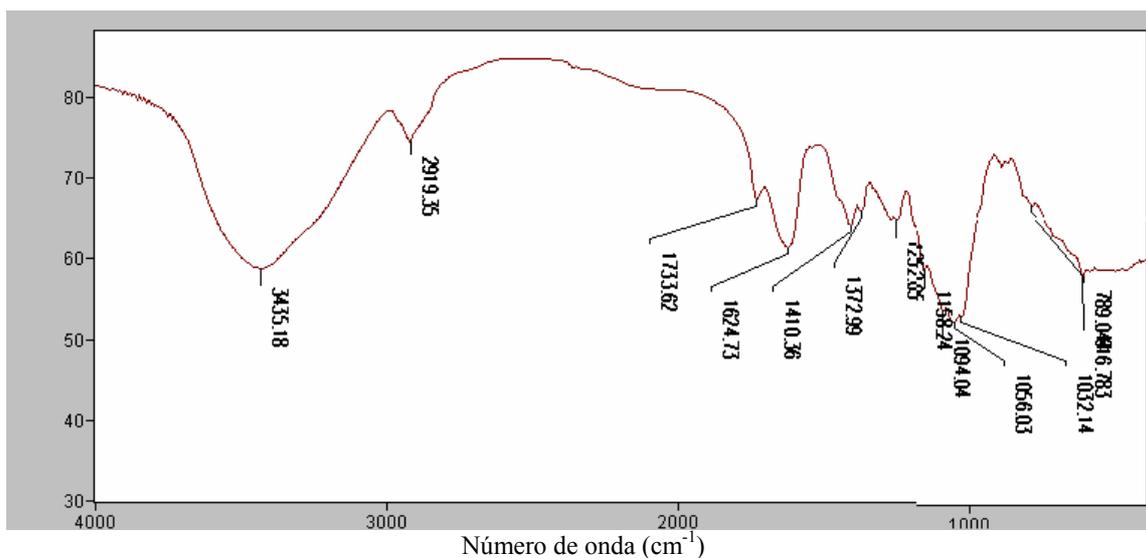


Figura 10. Espectro de absorção no infravermelho da goma xantana.

Durante o processo de retrogradação dos géis de amido armazenados a 10 °C, ocorrem mudanças estruturais que podem ser monitoradas pela espectrometria de infravermelho, observando-se a diminuição da intensidade de algumas bandas, principalmente as que aparecem na região de 1300-800 cm^{-1} (Wilson et al., 1991). Isto pode ser observado na Figura 11, onde são apresentados os espectros do amido de milho normal, após a gelatinização (20 min a 95 °C) e a retrogradação (7 dias a 10 °C). Pode-se observar

uma intensidade muito grande dos picos na amostra de amido em pó nessa região, sendo que estes picos vão aparecendo em menor intensidade após a gelatinização e diminuem ainda mais com a retrogradação. Este mesmo comportamento também foi apresentado pelos amidos ceroso e com alto teor de amilose (Figuras 12 e 13).

No estágio inicial da retrogradação, ocorre um desordenamento da estrutura e o polímero apresenta um esticamento na sua conformação. Com a evolução do processo de retrogradação, o sistema tende a se reestruturar, porém o grau dessa reordenação é reduzido, resultando em uma menor distribuição de energia das bandas, que pode ser observado pela diminuição de sua intensidade. O monitoramento da retrogradação pode ser feito pelo acompanhamento de algumas bandas específicas, como por exemplo o pico 1047 cm^{-1} (característico da região cristalina do amido) e o pico 1022 cm^{-1} (característico da região amorfa do amido), ou seja, analisando os espectros de absorção pode-se verificar a preponderância de regiões cristalinas ou de regiões amorfas, pela intensidade desses dois picos (Smits et al., 1998).

Na Figura 14, são apresentados os espectros de absorção infravermelho dos amidos de milho normal e adicionados de 1 % das gomas guar e xantana. Verificou-se a presença de um pico referente à ligação de hidrogênio intermolecular (3422 cm^{-1}) nos géis. No gel adicionado da goma xantana, este pico aparece com maior intensidade. O espectro do gel de amido normal mostrou-se semelhante ao do gel de amido normal + goma guar, com exceção da região entre $3500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, onde o gel com a goma guar apresentou uma quantidade maior de picos referentes à água livre, ou seja, é um gel que está mais propenso a liberar água. No gel adicionado da goma xantana, verificou-se uma maior intensidade dos picos, mostrando que a retrogradação desse gel foi menor. Este resultado está de acordo com a medida da força dos géis de amido normal (Tabela 1), onde os géis adicionados de 1 % da goma xantana apresentaram uma redução significativa de força, demonstrando com isso que a retrogradação desses géis foi menor.

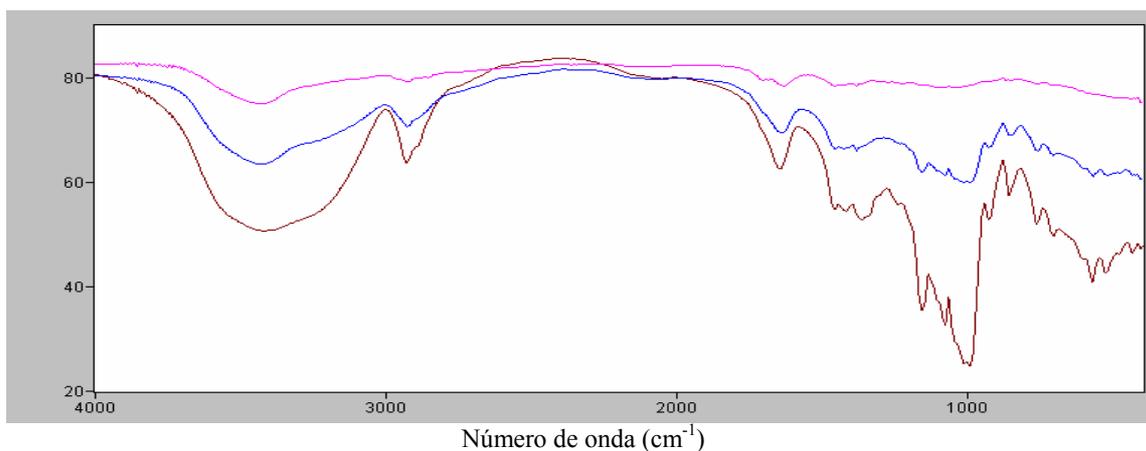


Figura 11. Espectros de absorção no infravermelho do amido de milho normal em pó, gelatinizado e retrogradado. Onde: — amido de milho em pó; — amido de milho gelatinizado e — amido de milho retrogradado

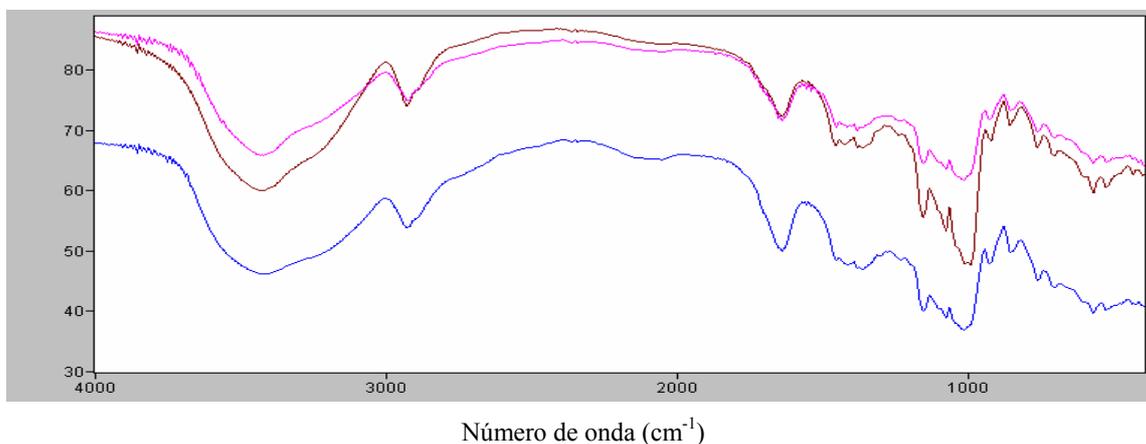


Figura 12. Espectros de absorção no infravermelho do amido de milho ceroso em pó, gelatinizado e retrogradado. Onde: — amido de milho em pó; — amido de milho gelatinizado e — amido de milho retrogradado

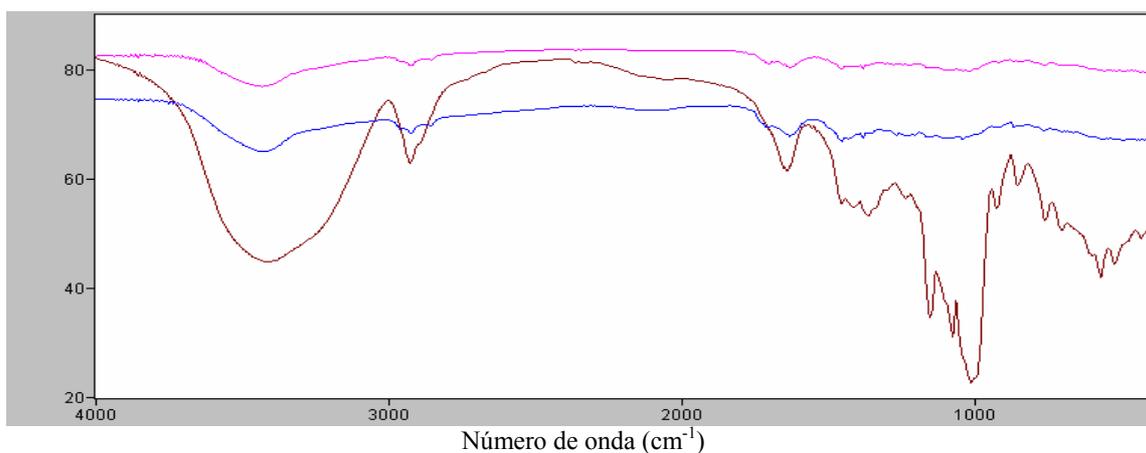


Figura 13. Espectros de absorção no infravermelho do amido de milho com alto teor de amilose em pó, gelatinizado e retrogradado. Onde: — amido de milho em pó; — amido de milho gelatinizado e — amido de milho retrogradado

Comportamento similar foi observado no gel de amido de milho ceroso (Figura 15), onde foram observados picos semelhantes entre os géis, e o gel adicionado da goma xantana retrogradou menos.

É importante ressaltar que a ligação éster presente inicialmente na goma xantana se hidroliza durante o processo de gelatinização (pode-se verificar pela ausência do pico perto de $1730-1750\text{ cm}^{-1}$) e não volta a se formar durante a retrogradação do gel. Isto ocorre em todos os géis que foram obtidos com a adição da goma xantana (Figuras 14, 15 e 16), mostrando que neste processo a goma libera parte de sua molécula, diminuindo sua massa molecular.

O gel de amido de milho com alto teor de amilose apresentou picos correspondentes à água livre, demonstrando uma propensão à maior liberação de água, se comparado aos amidos normal e ceroso. Verificou-se, ainda, que o gel adicionado da goma guar apresentou maior intensidade das bandas, e o gel adicionado da goma xantana apresentou comportamento semelhante ao gel de amido padrão.

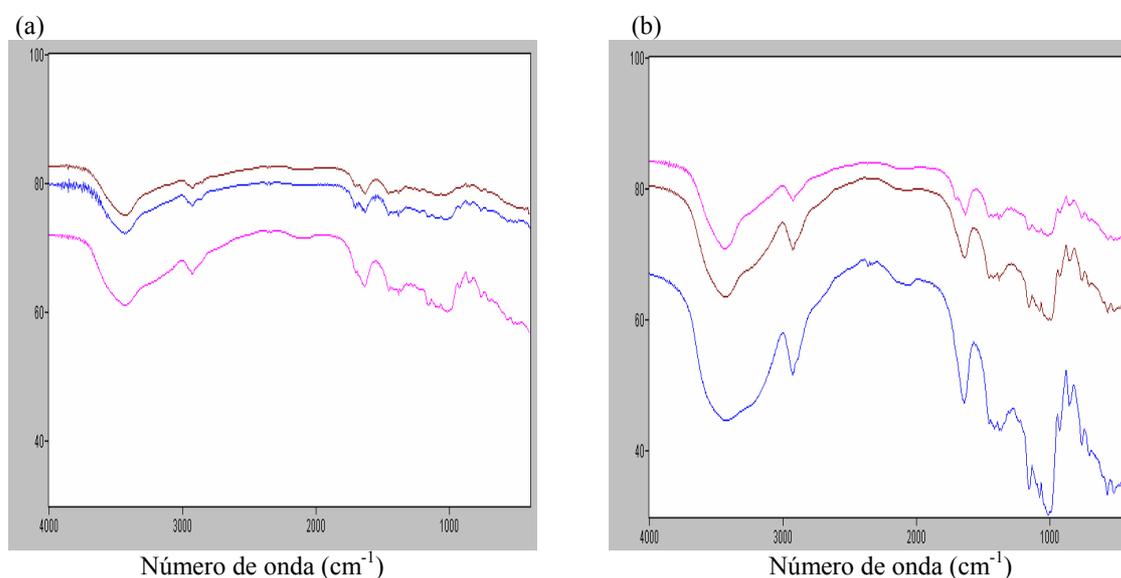


Figura 14. Espectros de absorção no infravermelho do amido de milho normal retrogradado (a) e gelatinizado (b) adicionado de 1 % das gomas guar e xantana.

- amido de milho normal
- amido de milho normal + goma guar
- amido de milho normal + goma xantana

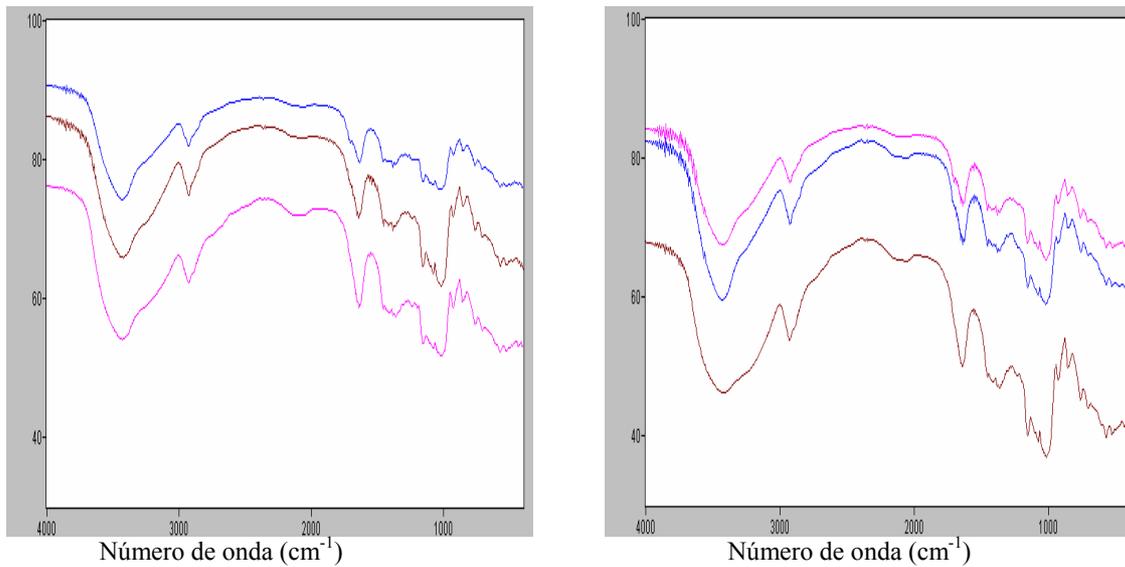


Figura 15. Espectros de absorção no infravermelho do amido de milho ceroso retrogradado (a) e gelatinizado (b) adicionado de 1 % das gomas guar e xantana.

- amido de milho ceroso
- amido de milho ceroso + goma guar
- amido de milho ceroso + goma xantana

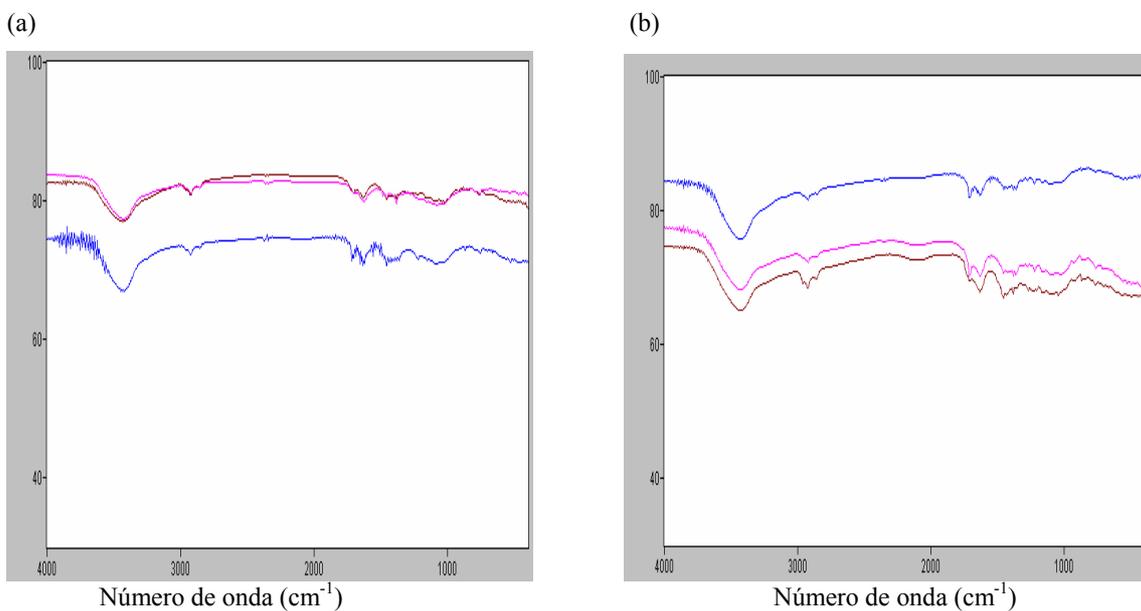


Figura 16. Espectros de absorção no infravermelho do amido de milho com alto teor de amilose retrogradado (a) e gelatinizado (b) adicionado de 1 % das gomas guar e xantana.

- amido de milho alta amilose
- amido de milho alta amilose + goma guar
- amido de milho alta amilose + goma xantana

As interações mais importantes entre as gomas e os amidos foram as interações de hidrogênio, visualizadas na região entre 2500 a 3650 cm^{-1} . No gel retrogradado, o aumento da água livre foi dependente do tipo de amido e da goma, tendo respostas distintas entre eles: (i) a goma guar aumentou a água livre no amido de milho normal e com alta amilose, porém não prejudicou o amido de milho ceroso, (ii) já a goma xantana diminuiu a água livre em todos os amidos testados.

4. CONCLUSÕES

Nos géis de amido de milho normal e com alto teor de amilose armazenados sob refrigeração durante 7 dias, a adição da goma xantana melhorou a textura e minimizou os efeitos da retrogradação nas concentrações em que foi adicionada. Verificou-se também, que os géis do amido com alto teor de amilose apresentaram-se mais rígidos que os demais e que a adição da concentração mínima desta goma (0,15 %) reduziu significativamente a sua força. A goma xantana também diminuiu a dureza dos géis do amido ceroso, porém com uma intensidade menor devido à menor retrogradação verificada para este amido.

Nos géis de amido com alto teor de amilose adicionados da goma guar, observou-se que não houve mudança na dureza dos géis, não existindo diferença significativa entre o gel padrão (sem goma) e os géis adicionados desta goma durante o armazenamento (3, 5 e 7 dias). Verificou-se diminuição significativa da força do gel somente no gel fresco (tempo 0) e com adição de 1 % desta goma.

A adição das gomas guar e xantana nos géis dos amidos testados não alterou o padrão de difração de raio-X dos mesmos.

O amido de milho ceroso apresentou maior resistência à ação da enzima α -amilase (fúngica e bacteriana), seguido dos amidos normal e com alto teor de amilose, respectivamente. Os géis do amido normal adicionados de 1 % das gomas xantana e guar apresentaram massa molecular maior do que o gel sem goma, ou seja, as gomas dificultaram a ação da enzima e os géis foram menos hidrolisados. No amido com alto teor de amilose, verificou-se que a goma guar exerceu ação protetora à hidrólise e no gel de amido ceroso essa proteção foi ocasionada pela goma xantana.

Pelos espectros de absorção no infravermelho, verificou-se que as interações mais importantes entre as gomas e os amidos foram as interações de hidrogênio, visualizadas na região entre 2500 a 3650 cm^{-1} , mostrando que no gel retrogradado, o aumento da água livre foi dependente do tipo de amido e da goma, tendo respostas distintas entre eles: (i) a goma guar aumentou a água livre no amido de milho normal e com alta amilose, porém não prejudica o amido de milho ceroso; (ii) a goma xantana diminuiu a água livre nos amidos de milho normal, com alta amilose e ceroso. De acordo com o estudo desenvolvido, pode-se propor a hipótese de que a interação entre o hidrocolóide e o amido seja mais uma interação física (interações de hidrogênio) do que uma interação química, já que não foi verificado o aparecimento de ligações químicas diferentes nos géis dos amidos adicionados de hidrocolóides.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos às empresas: National Starch, Rhodia e Prozyn pela doação, respectivamente, dos amidos, das gomas e das enzimas. Ao Departamento de Engenharia da FEA pela realização das análises de cromatografia, ao Cinvestav (México) pela realização da análise de difração de raios-X e à PUC-Campinas pela realização da análise de espectroscopia de infravermelho. Ao CNPq pela concessão da bolsa de Doutorado e ao FAEPE pelo auxílio financeiro ao projeto.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARRON, C.; BOUCHET, B.; VALLE, G.D.; GALLANT, D.J.; PLANCHOT, V. Microscopical study of the destructuring of waxy maize and smooth pea starches by shear and heat at low hydration. **Journal of Cereal Science**, v.33, n.3, p.289-300, 2001.
2. BRENNAN, C.S., BLAKE, D.E., ELLIS, P.R., SCHOFIELDS, D. Effects of guar galactomannan on wheat bread microstructure and on the *in vitro* and *in vivo* digestibility of starch in bread. **Journal of Cereal Science**, v.24, p.151-160, 1996.

3. COLLONA, P.; LELOUP, V.; BULÉON, A. Limiting factors of starch hydrolysis. **European Journal of Clinical Nutrition**, v.46, p.17-32, 1992.
4. CHRISTIANSON, D.D. Hydrocolloid interaction with starches. In D.R. Lineback, & G.E. Inglett (Eds), **Food Carbohydrates** (p.399-419): CT: Avi Publishing Co., Westport, CT. 1982.
5. DAVIS, E. A. Wheat starch. **Cereal Foods World**, v.39, n.1, 1994.
6. FERRERO, C., MARTINO, M.N., ZARITSKY, N.E. Corn starch-xanthan gum niteraction and its effect on the stability during storage of frozen gelatinized suspensions. **Starch/Starke**, 46, 300-308, 1994.
7. GALLANT, D.J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P.M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**. V.32, p.177-191, 1997.
8. HELLMAN, N.N., FAIRCHILD, B., SENTI, F.R. The bread staling problem molecular organization of starch upon aging of concentrated starch gels at various moisture levels. **Cereal Chemistry**, v.31, p.495-504, 1954.
9. KARIM, A.A., NORZIAH, M.H., SEOW, C.C. Methods for the study of starch retrogradation. **Food Chemistry**, v.71, p.9-36, 2000.
10. KRUGER, A., FERRERO, C., ZARITZKY, N.E. Modelling corn starch swelling in batch systems: effect of sucrose and hydrocolloids. **Journal of Food Engineering**, v.58, p.125-133, 2003.
11. LAI, L.S.; LIU, Y.L., LIN, P.H. Rheological/textural properties of starch and crude hsian-tsao leaf gum mixed systems. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.83, p.1051-1058, 2003.

12. MALI, S., FERRERO, C., REDIGONDA, V., BELEIA, A.P., GROSSMANN, M.V.E., ZARITZKY, N.E. Influence of pH and hydrocolloids addition on yam (*Dioscorea alata*) starch pastes stability. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v.36, p.475-491, 2003.
13. MILES, M.J.; MORRIS, V.J.; ORFORD, .D.; RING, S.G. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. **Carbohydrate Research**, v.135, p.271-281, 1985.
14. PARKER, R., RING, S.G. Aspects of the Physical Chemistry of Starch. **Journal of Cereal Science**, v.34, p.1-17, 2001.
15. POUTANEN, K., LAURO, M., SUORTTI, T., AUTIO, K. Partial hydrolysis of gelatinized barley and waxy barley starches by alpha-amylase. **Food Hydrocolloids**, v.10, n.3, p.269-275, 1996.
16. SMITS, A.L.M., RUHNAU, F.C., VLIEGENTHART, J.F.G., SOEST, J.J.G. Ageing of starch based systems as observed with FT-IR and solid state NMR spectroscopy. **Starch/Starke**, v.50, p.478-483, 1998.
17. TESTER, R.F.; SOMMERVILLE, M.D. The effects of non-polysaccharides on the extent of gelatinization, swelling and alpha-amylase hydrolysis of maize and wheat starches. **Food Hydrocolloids**, v.17, p. 41-54, 2003.
18. WILSON, R.H., GOODFELLOW, B.J., BELTON, P.S., OSBORNE, B.G., OLIVER, G., RUSSEL, P.L. Comparison of fourier transform MID infrared spectroscopy and near infrared spectroscopy with differential scanning calorimetry for the study of staling of bread. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.54, p.471-483, 1991.
19. YOSHIMURA M., TAKAYA T., NISHINARI K. Rheological studies on mixtures of corn starch and konjac-glucomannan. **Carbohydrate Polymers**, v.35, p.71-79, 1998.

CONCLUSÃO GERAL

Quanto a caracterização dos amidos pode-se concluir que o amido de milho com alto teor de amilose apresentou 71 % de amilose, o amido de milho normal 27,8 %, e o amido de milho ceroso 1,8 %. O amido de milho ceroso apresentou viscosidade máxima 25,64 % superior, e uma tendência 68,06 % inferior à retrogradação se comparado ao amido de milho normal. A entalpia de retrogradação do amido ceroso, mostrou-se 25,8 % inferior a entalpia do amido normal. Já o amido com alto teor de amilose apresentou a maior entalpia, e maior dureza. Os amidos de milho normal e ceroso apresentaram um padrão de difração do tipo A e o amido de milho com alto teor de amilose apresentou um padrão do tipo B.

Verificou-se que a adição da goma guar aumentou significativamente a viscosidade máxima da pasta dos amidos normal e ceroso, não alterou as temperaturas de gelatinização dos amidos normal, ceroso e com alto teor de amilose e, diminuiu a entalpia de gelatinização do amido de milho normal. A utilização de 0,50 e 0,85 % de goma guar diminuiu significativamente a sinérese dos géis de amido de milho normal no 1º ciclo de congelamento e descongelamento, porém este comportamento não foi verificado nos ciclos seguintes, no amido ceroso a adição de 0,5 % desta goma causou efeito similar ao observado para o amido normal. Esta goma diminuiu significativamente a sinérese dos géis de amido com alto teor de amilose.

A adição de goma xantana ao amido de milho normal diminuiu a viscosidade máxima, aumentou a estabilidade ao cisalhamento e aquecimento e ainda, reduziu a retrogradação. O uso de 1 % da goma xantana diminuiu a temperatura de gelatinização dos amidos normal e ceroso, não alterou a temperatura de gelatinização do amido com alto teor de amilose e aumentou a entalpia de gelatinização dos três amidos. A adição de 1 % da goma xantana diminuiu significativamente a sinérese do gel de amido normal, nos ciclos 1, 3, 4 e 5, também diminuiu significativamente a sinérese dos géis de amido ceroso nos ciclos 1 e 5. Nos géis de amido de milho com alto teor de amilose o menor teor de sinérese foi obtido com o uso de 1 % da goma xantana, evidenciando sua ação crioprotetora que reduziu a sinérese em 15,27 %. Nos géis de amido de milho normal e com alto teor de amilose armazenados sob refrigeração durante 7 dias, a adição da goma xantana melhorou a

textura e minimizou os efeitos da retrogradação. Verificou-se também, que os géis do amido com alto teor de amilose apresentaram-se mais rígidos que os demais e que a adição da concentração mínima desta goma (0,15 %) reduziu significativamente a sua força. A goma xantana também diminuiu a dureza dos géis do amido ceroso, porém com uma intensidade menor devido à menor retrogradação verificada para este amido.

Pelos espectros de absorção no infravermelho, verificou-se que as interações mais importantes entre as gomas e os amidos foram as interações de hidrogênio, visualizadas na região entre 2500 a 3650 cm^{-1} , mostrando que no gel retrogradado, o aumento da água livre foi dependente do tipo de amido e da goma, tendo respostas distintas entre eles: (i) a goma guar aumentou a água livre no amido de milho normal e com alta amilose, porém não prejudicou o amido de milho ceroso; (ii) a goma xantana diminuiu a água livre nos amidos de milho normal, com alta amilose e ceroso.

De acordo com o estudo desenvolvido, pode-se propor a hipótese de que a interação entre o hidrocolóide e o amido seja mais uma interação física (interações de hidrogênio) do que uma interação química, já que não foi verificado o aparecimento de ligações químicas diferentes nos géis dos amidos adicionados de hidrocolóides.

ANEXOS

a) Análise de variância das propriedades de pasta do amido de milho normal (Tabelas 1-14) e do amido de milho ceroso (Tabelas 15-28) adicionados das gomas guar e xantana.

Tabela 1–Análise de variância da viscosidade máxima a 95 °C do amido de milho normal (M) adicionado da goma guar.

Média das respostas= 3074,10		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,94			
Desvio padrão = 43,70		Coeficiente de variação = 1,42			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	1344086,90	89605,79	46,92	0,0001*
Erro	44	84036,50	1909,92		
Total corrigido	59	1428123,40			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 2–Análise de variância da viscosidade mínima a 95 °C do amido de milho normal (M) adicionado da goma guar.

Média das respostas= 2031,16		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,85			
Desvio padrão = 51,12		Coeficiente de variação = 2,51			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	659213,63	43947,57	16,81	0,0001*
Erro	44	15002,70	2613,69		
Total corrigido	59	774216,33			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 3–Análise de variância da viscosidade final a 50 °C do amido de milho normal (M) adicionado da goma guar.

Média das respostas= 3195,23		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,78			
Desvio padrão = 52,68		Coeficiente de variação = 1,64			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	433113,90	28874,26	10,40	0,0001*
Erro	44	122144,83	2776,01		
Total corrigido	59	555258,73			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 4–Análise de variância da quebra de viscosidade do amido de milho normal (M) adicionado da goma guar.

Média das respostas= 1042,93		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,73			
Desvio padrão = 34,74		Coeficiente de variação = 3,33			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	148375,96	9891,73	8,20	0,0001*
Erro	44	53105,76	1206,94		
Total corrigido	59	201481,73			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 5–Análise de variância da retrogradação do amido de milho normal (M) adicionado da goma guar.

Média das respostas= 1164,06			Coeficiente de determinação (R^2)= 0,46		
Desvio padrão = 41,04			Coeficiente de variação = 3,52		
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	659213,63	43947,57	16,81	0,0086*
Erro	44	15002,70	2613,69		
Total corrigido	59	774216,33			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * ($p \leq 0,05$).

Tabela 6–Análise de variância da temperatura de pasta ($^{\circ}\text{C}$) do amido de milho normal (M) adicionado da goma guar.

Média das respostas= 75			Coeficiente de determinação (R^2)= 0,40		
Desvio padrão = 0,27			Coeficiente de variação = 0,35		
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	2,24	0,14	2,04	0,0342*
Erro	44	3,22	0,07		
Total corrigido	59	5,47			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * ($p \leq 0,05$).

Tabela 7–Análise de variância do tempo de pico (min) do amido de milho normal (M) adicionado da goma guar.

Média das respostas= 5,14			Coeficiente de determinação (R^2)= 0,78		
Desvio padrão = 0,04			Coeficiente de variação = 0,96		
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	0,39	0,02	10,81	0,0001*
Erro	44	0,10	0,002		
Total corrigido	59	0,50			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * ($p \leq 0,05$).

Tabela 8–Análise de variância da viscosidade máxima à 95 $^{\circ}\text{C}$ do amido de milho normal (M) adicionado da goma xantana.

Média das respostas= 2750,31			Coeficiente de determinação (R^2)= 0,89		
Desvio padrão = 55,45			Coeficiente de variação = 2,01		
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	1147207,15	76480,47	24,87	0,0001*
Erro	44	135305,83	3075,13		
Total corrigido	59	1282512,98			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * ($p \leq 0,05$).

Tabela 9–Análise de variância da viscosidade mínima à 95 °C do amido de milho normal (M) adicionado da goma xantana.

Média das respostas= 2008,48			Coeficiente de determinação (R ²)= 0,79		
Desvio padrão = 64,09			Coeficiente de variação = 3,19		
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	715573,45	47704,89	11,61	0,0001*
Erro	44	180777,53	4108,58		
Total corrigido	59	896350,98			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 10–Análise de variância da viscosidade final à 50 °C do amido de milho normal (M) adicionado da goma xantana.

Média das respostas= 2972,50			Coeficiente de determinação (R ²)= 0,81		
Desvio padrão = 70,88			Coeficiente de variação = 2,38		
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	977080,13	65138,67	12,96	0,0001*
Erro	44	221084,86	5024,65		
Total corrigido	59	1198165,00			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 11–Análise de variância da quebra de viscosidade do amido de milho normal (M) adicionado da goma xantana.

Média das respostas= 741,83			Coeficiente de determinação (R ²)= 0,98		
Desvio padrão = 33,00			Coeficiente de variação = 4,44		
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	2510885,93	167392,39	153,69	0,0001*
Erro	44	47922,40	1089,14		
Total corrigido	59	2558808,33			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 12–Análise de variância da retrogradação do amido de milho normal (M) adicionado da goma xantana.

Média das respostas= 964,01			Coeficiente de determinação (R ²)= 0,93		
Desvio padrão = 48,84			Coeficiente de variação = 5,06		
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	1462197,55	97479,83	40,85	0,0001*
Erro	44	104993,43	2386,21		
Total corrigido	59	1567190,98			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 13–Análise de variância da temperatura de pasta (°C) do amido de milho normal (M) adicionado da goma xantana.

Média das respostas= 76		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,75			
Desvio padrão = 0,46		Coeficiente de variação = 0,61			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	30,01	2,00	9,16	0,0001*
Erro	44	9,61	0,21		
Total corrigido	59	39,62			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 14–Análise de variância do tempo de pico (min) do amido de milho normal (M) adicionado da goma xantana.

Média das respostas= 5,28		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,92			
Desvio padrão = 0,05		Coeficiente de variação = 1,09			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	1,72	0,11	34,45	0,0001*
Erro	44	0,14	0,003		
Total corrigido	59	1,87			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 15–Análise de variância da viscosidade máxima à 95 °C do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma guar.

Média das respostas= 4064,63		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,54			
Desvio padrão = 131,27		Coeficiente de variação = 3,22			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	902481,70	60165,44	3,49	0,0006*
Erro	44	758232,23	17232,55		
Total corrigido	59	1660713,93			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 16–Análise de variância da viscosidade mínima à 95 °C do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma guar.

Média das respostas= 1714,43		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,28			
Desvio padrão = 102,33		Coeficiente de variação = 5,96			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	184881,9	12325,46	1,18	0,3241 ns
Erro	44	460790,83	10472,51		
Total corrigido	59	645672,73			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade (p>0,05).

Tabela 17–Análise de variância da viscosidade final à 50 °C do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma guar.

Média das respostas= 2125,31		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,31			
Desvio padrão = 107,62		Coeficiente de variação = 5,06			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	235026,51	15668,43	1,35	0,2136 ns
Erro	44	509680,46	11583,64		
Total corrigido	59	744706,98			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade (p>0,05).

Tabela 18–Análise de variância da quebra de viscosidade do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma guar.

Média das respostas= 2350,20		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,31			
Desvio padrão = 135,89		Coeficiente de variação = 5,78			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	148375,96	9891,73	2,21	0,0208 ns
Erro	44	53105,76	1206,94		
Total corrigido	59	201481,73			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade (p>0,05).

Tabela 19–Análise de variância da retrogradação do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma guar.

Média das respostas= 410,88		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,16			
Desvio padrão = 112,04		Coeficiente de variação = 27,26			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	109050,88	7270,05	0,58	0,8750 ns
Erro	44	552357,30	12553,57		
Total corrigido	59	661408,18			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade (p>0,05).

Tabela 20–Análise de variância da temperatura de pasta (°C) do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma guar.

Média das respostas= 71		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,63			
Desvio padrão = 0,32		Coeficiente de variação = 0,46			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	8,35	0,55	5,13	0,0001*
Erro	44	4,78	0,10		
Total corrigido	59	13,13			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 21–Análise de variância do tempo de pico (min) do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma guar.

Média das respostas= 3,57		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,69			
Desvio padrão = 0,05		Coeficiente de variação =1,44			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	0,26	0,01	6,63	0,0001*
Erro	44	0,11	0,002		
Total corrigido	59	0,38			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p<0,05).

Tabela 22–Análise de variância da viscosidade máxima à 95 °C do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma xantana.

Média das respostas= 3958,43		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,32			
Desvio padrão = 107,17		Coeficiente de variação = 2,70			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	238220,83	15881,38	1,38	0,1983 ns
Erro	44	505389,90	11486,13		
Total corrigido	59	743610,73			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade (p>0,05).

Tabela 23–Análise de variância da viscosidade mínima à 95 °C do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma xantana.

Média das respostas= 1640,31		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,30			
Desvio padrão = 100,61		Coeficiente de variação = 6,13			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	199863,81	13324,25	1,32	0,2336 ns
Erro	44	445427,16	10123,34		
Total corrigido	59	645290,98			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade (p>0,05).

Tabela 24–Análise de variância da viscosidade final à 50 °C do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma xantana.

Média das respostas= 2075,61		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,33			
Desvio padrão = 98,93		Coeficiente de variação = 4,76			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	215975,08	14398,33	1,47	0,1585 ns
Erro	44	430675,10	9788,07		
Total corrigido	59	646650,18			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade (p>0,05).

Tabela 25–Análise de variância da quebra de viscosidade do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma xantana.

Média das respostas= 2317,61			Coeficiente de determinação (R ²)= 0,24		
Desvio padrão = 115,00			Coeficiente de variação = 5,00		
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	195838,55	13055,90	0,97	0,4997 ns
Erro	44	591631,63	13446,17		
Total corrigido	59	787470,18			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade (p>0,05).

Tabela 26–Análise de variância da retrogradação do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma xantana.

Média das respostas= 434,70			Coeficiente de determinação (R ²)= 0,32		
Desvio padrão = 85,94			Coeficiente de variação = 19,77		
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	158101,60	10540,10	1,43	0,1774 ns
Erro	44	325035,00	7387,15		
Total corrigido	59	483136,60			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade (p>0,05).

Tabela 27–Análise de variância da temperatura de pasta (°C) do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma xantana.

Média das respostas= 72			Coeficiente de determinação (R ²)= 0,88		
Desvio padrão = 0,42			Coeficiente de variação = 0,58		
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	60,68	4,04	22,56	0,0001*
Erro	44	7,89	0,17		
Total corrigido	59	68,57			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 28–Análise de variância do tempo de pico (min) do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma xantana.

Média das respostas= 3,70			Coeficiente de determinação (R ²)= 0,91		
Desvio padrão = 0,04			Coeficiente de variação = 1,28		
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	15	1,05	0,07	34,45	0,0001*
Erro	44	0,09	0,002		
Total corrigido	59	1,15			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

b) Análise de variância da sinérese, em cada ciclo de congelamento e descongelamento, dos géis de amido de milho normal (Tabelas 29-38), ceroso (Tabelas 39-48) e com alto teor de amilose (Tabela 49) adicionados das gomas guar e xantana.

Tabela 29 – Análise de variância da sinérese do amido de milho normal (M) adicionado da goma guar no ciclo 1 de congelamento e descongelamento.

Média das respostas= 65,01		Coeficiente de determinação (R^2)= 0,91			
Desvio padrão = 0,71		Coeficiente de variação = 1,10			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	6	42,64	7,10	13,79	0,0008*
Erro	8	4,12	0,51		
Total corrigido	14	46,76			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * ($p \leq 0,05$).

Tabela 30 – Análise de variância da sinérese do amido de milho normal (M) adicionado da goma guar no ciclo 2 de congelamento e descongelamento.

Média das respostas= 67,77		Coeficiente de determinação (R^2)= 0,63			
Desvio padrão = 1,22		Coeficiente de variação = 1,80			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	6	21,16	3,52	2,35	0,1307ns
Erro	8	11,99	1,49		
Total corrigido	14	33,16			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade ($p > 0,05$).

Tabela 31 – Análise de variância da sinérese do amido de milho normal (M) adicionado da goma guar no ciclo 3 de congelamento e descongelamento.

Média das respostas= 69,28		Coeficiente de determinação (R^2)= 0,52			
Desvio padrão = 1,37		Coeficiente de variação = 1,98			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	6	16,70	2,78	2,35	0,2460ns
Erro	8	15,14	1,89		
Total corrigido	14	31,84			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade ($p > 0,05$).

Tabela 32 – Análise de variância da sinérese do amido de milho normal (M) adicionado da goma guar no ciclo 4 de congelamento e descongelamento.

Média das respostas= 70,72		Coeficiente de determinação (R^2)= 0,43			
Desvio padrão = 1,43		Coeficiente de variação = 2,02			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	6	12,83	2,13	1,04	0,5524ns
Erro	8	16,39	2,04		
Total corrigido	14	29,22			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade ($p > 0,05$).

Tabela 33 – Análise de variância da sinérese do amido de milho normal (M) adicionado da goma guar no ciclo 5 de congelamento e descongelamento.

Média das respostas= 72,14		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,45			
Desvio padrão = 1,34		Coeficiente de variação = 1,86			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	6	12,19	2,03	1,12	0,6929ns
Erro	8	14,55	1,81		
Total corrigido	14	26,74			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade (p>0,05).

Tabela 34 – Análise de variância da sinérese do amido de milho normal (M) adicionado da goma xantana no ciclo 1 de congelamento e descongelamento.

Média das respostas= 60,02		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,77			
Desvio padrão = 4,08		Coeficiente de variação = 6,79			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	6	466,03	77,67	4,66	0,0391*
Erro	8	133,24	16,65		
Total corrigido	14	599,27			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 35 – Análise de variância da sinérese do amido de milho normal (M) adicionado da goma xantana no ciclo 2 de congelamento e descongelamento.

Média das respostas= 63,91		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,71			
Desvio padrão = 4,27		Coeficiente de variação = 6,69			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	6	376,43	62,07	3,39	0,1080ns
Erro	8	146,33	18,29		
Total corrigido	14	518,76			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade (p>0,05).

Tabela 36 – Análise de variância da sinérese do amido de milho normal (M) adicionado da goma xantana no ciclo 3 de congelamento e descongelamento.

Média das respostas= 65,85		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,69			
Desvio padrão = 3,92		Coeficiente de variação = 5,95			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	6	274,81	45,80	2,97	0,1521ns
Erro	8	123,17	15,39		
Total corrigido	14	397,98			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade (p>0,05).

Tabela 37 – Análise de variância da sinérese do amido de milho normal (M) adicionado da goma xantana no ciclo 4 de congelamento e descongelamento.

Média das respostas= 69,02		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,78			
Desvio padrão = 2,06		Coeficiente de variação = 2,99			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	6	127,48	21,24	4,96	0,0153*
Erro	8	34,26	4,28		
Total corrigido	14	161,74			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 38 – Análise de variância da sinérese do amido de milho normal (M) adicionado da goma xantana no ciclo 5 de congelamento e descongelamento.

Média das respostas= 70,61		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,70			
Desvio padrão = 2,09		Coeficiente de variação = 2,96			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	6	84,50	14,08	3,22	0,0390*
Erro	8	34,96	4,37		
Total corrigido	14	119,46			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 39 – Análise de variância da sinérese do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma guar no ciclo 1 de congelamento e descongelamento.

Média das respostas= 4,98		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,86			
Desvio padrão = 0,78		Coeficiente de variação = 15,84			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	6	33,35	5,55	8,91	0,0014*
Erro	8	4,99	0,62		
Total corrigido	14	38,34			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 40 – Análise de variância da sinérese do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma guar no ciclo 2 de congelamento e descongelamento.

Média das respostas= 48,41		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,44			
Desvio padrão = 5,79		Coeficiente de variação = 11,96			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	6	213,58	35,59	1,06	0,2734ns
Erro	8	268,50	33,56		
Total corrigido	14	482,09			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade (p>0,05).

Tabela 41 – Análise de variância da sinérese do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma guar no ciclo 3 de congelamento e descongelamento.

Média das respostas= 59,48		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,57			
Desvio padrão = 3,09		Coeficiente de variação = 5,20			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	6	104,66	17,44	1,82	0,1585ns
Erro	8	76,77	9,59		
Total corrigido	14	181,43			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade (p>0,05).

Tabela 42 – Análise de variância da sinérese do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma guar no ciclo 4 de congelamento e descongelamento.

Média das respostas= 63,05		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,58			
Desvio padrão = 3,20		Coeficiente de variação = 5,08			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	6	115,06	19,17	1,87	0,1341ns
Erro	8	82,19	10,27		
Total corrigido	14	197,26			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade (p>0,05).

Tabela 43 – Análise de variância da sinérese do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma guar no ciclo 5 de congelamento e descongelamento.

Média das respostas= 66,79		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,80			
Desvio padrão = 2,45		Coeficiente de variação = 3,66			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	6	200,46	33,41	5,56	0,0062*
Erro	8	48,07	6,00		
Total corrigido	14	248,53			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 44 – Análise de variância da sinérese do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma xantana no ciclo 1 de congelamento e descongelamento.

Média das respostas= 3,85		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,95			
Desvio padrão = 0,59		Coeficiente de variação = 15,33			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	6	56,48	9,41	26,97	0,0001*
Erro	8	2,79	0,34		
Total corrigido	14	59,27			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 45 – Análise de variância da sinérese do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma xantana no ciclo 2 de congelamento e descongelamento.

Média das respostas= 44,23			Coeficiente de determinação (R ²)= 0,86		
Desvio padrão = 3,93			Coeficiente de variação = 8,90		
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	6	826,91	137,81	8,88	0,0035*
Erro	8	124,13	15,51		
Total corrigido	14	951,05			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 46 – Análise de variância da sinérese do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma xantana no ciclo 3 de congelamento e descongelamento.

Média das respostas= 59,84			Coeficiente de determinação (R ²)= 0,71		
Desvio padrão = 2,49			Coeficiente de variação = 4,16		
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	6	125,95	20,99	3,38	0,0849ns
Erro	8	49,66	6,20		
Total corrigido	14	175,62			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade (p>0,05).

Tabela 47 – Análise de variância da sinérese do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma xantana no ciclo 4 de congelamento e descongelamento.

Média das respostas= 63,60			Coeficiente de determinação (R ²)= 0,68		
Desvio padrão = 2,30			Coeficiente de variação = 3,62		
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	6	93,68	15,61	2,93	0,2012ns
Erro	8	42,56	5,32		
Total corrigido	14	136,25			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade (p>0,05).

Tabela 48 – Análise de variância da sinérese do amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma xantana no ciclo 5 de congelamento e descongelamento.

Média das respostas= 67,23			Coeficiente de determinação (R ²)= 0,88		
Desvio padrão = 1,82			Coeficiente de variação = 2,71		
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	6	202,57	33,76	10,12	0,0008*
Erro	8	26,69	3,33		
Total corrigido	14	229,26			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 49 – Análise de variância da sinérese do amido de milho com alto teor de amilose (AM) adicionado das gomas guar e xantana no ciclo 1 de congelamento e descongelamento.

Média das respostas= 56,21	Coeficiente de determinação (R ²)= 0,96				
Desvio padrão = 0,74	Coeficiente de variação = 1,32				
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	6	202,14	22,01	39,50	0,0001*
Erro	8	8,91	0,55		
Total corrigido	14	229,06			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

c) Análise de variância da força dos géis de amido de milho normal adicionado da goma xantana (Tabelas 50-53) e da goma guar (Tabelas 54-57), do amido ceroso adicionado da goma xantana (Tabelas 58-61) e da goma guar (Tabelas 62-65) e com alto teor de amilose adicionado da goma xantana (Tabela 66-69) e da goma guar (Tabelas 70-73) durante o armazenamento a 10 °C.

Tabela 50 – Análise de variância da força do gel de amido de milho normal (M) adicionado da goma xantana no tempo zero de armazenamento.

Média das respostas= 29,53	Coeficiente de determinação (R ²)= 0,91				
Desvio padrão = 2,87	Coeficiente de variação = 9,75				
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	9	1803,33	200,37	24,17	0,0001*
Erro	20	165,80	8,29		
Total corrigido	29	1969,14			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 51 – Análise de variância da força do gel de amido de milho normal (M) adicionado da goma xantana em três dias de armazenamento.

Média das respostas= 40,04	Coeficiente de determinação (R ²)= 0,94				
Desvio padrão = 2,85	Coeficiente de variação = 7,12				
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	9	2979,33	331,03	40,67	0,0001*
Erro	20	162,80	8,14		
Total corrigido	29	3142,13			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 52 – Análise de variância da força do gel de amido de milho normal (M) adicionado da goma xantana em cinco dias de armazenamento.

Média das respostas= 48,16	Coeficiente de determinação (R ²)= 0,89				
Desvio padrão = 6,03	Coeficiente de variação = 12,52				
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	9	6462,44	718,04	19,74	0,0001*
Erro	20	727,40	36,37		
Total corrigido	29	7189,84			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 53 – Análise de variância da força do gel de amido de milho normal (M) adicionado da goma xantana em sete dias de armazenamento.

Média das respostas= 56,67		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,89			
Desvio padrão = 6,93		Coeficiente de variação = 12,23			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	9	8649,43	961,04	19,99	0,0001*
Erro	20	961,52	48,07		
Total corrigido	29	9610,95			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 54 – Análise de variância da força do gel de amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma xantana no tempo zero de armazenamento.

Média das respostas= 12,01		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,75			
Desvio padrão = 0,47		Coeficiente de variação = 3,93			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	9	13,78	1,53	6,86	0,0002*
Erro	20	4,46	0,22		
Total corrigido	29	18,25			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 55 – Análise de variância da força do gel de amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma xantana em três dias de armazenamento.

Média das respostas= 16,68		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,77			
Desvio padrão = 0,78		Coeficiente de variação = 4,72			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	9	42,95	4,77	7,69	0,0001*
Erro	20	12,40	0,62		
Total corrigido	29	55,35			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 56 – Análise de variância da força do gel de amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma xantana em cinco dias de armazenamento.

Média das respostas= 16,06		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,77			
Desvio padrão = 0,59		Coeficiente de variação = 3,73			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	9	24,38	2,70	7,55	0,0001*
Erro	20	7,18	0,35		
Total corrigido	29	31,56			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 57 – Análise de variância da força do gel de amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma xantana em sete dias de armazenamento.

Média das respostas= 17,04		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,81			
Desvio padrão = 0,64		Coeficiente de variação = 3,78			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	9	37,55	4,17	10,05	0,0001*
Erro	20	8,30	0,41		
Total corrigido	29	45,85			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 58 – Análise de variância da força do gel de amido de milho com alto teor de amilose (AM) adicionado da goma xantana no tempo zero de armazenamento.

Média das respostas= 1300,01		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,90			
Desvio padrão = 57,06		Coeficiente de variação = 4,38			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	13	1073778,71	82598,36	25,37	0,0001*
Erro	36	117210,60	3255,85		
Total corrigido	49	1190989,31			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 59 – Análise de variância da força do gel de amido de milho com alto teor de amilose (AM) adicionado da goma xantana em três dias de armazenamento.

Média das respostas= 1831,81		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,91			
Desvio padrão = 79,72		Coeficiente de variação = 4,35			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	13	2550171,87	196167,06	30,86	0,0001*
Erro	36	228808,08	6355,78		
Total corrigido	49	2778979,96			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 60 – Análise de variância da força do gel de amido de milho com alto teor de amilose (AM) adicionado da goma xantana em cinco dias de armazenamento.

Média das respostas= 1887,87		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,97			
Desvio padrão = 40,69		Coeficiente de variação = 2,15			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	13	2265035,53	174233,50	105,20	0,0001*
Erro	36	59622,88	1656,19		
Total corrigido	49	2324658,42			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 61 – Análise de variância da força do gel de amido de milho com alto teor de amilose (AM) adicionado da goma xantana em sete dias de armazenamento.

Média das respostas= 1962,66		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,90			
Desvio padrão = 78,04		Coeficiente de variação = 3,97			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	13	2111161,88	162397,06	26,66	0,0001*
Erro	36	219253,38	6090,37		
Total corrigido	49	2330415,26			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 62 – Análise de variância da força do gel de amido de milho normal (M) adicionado da goma guar no tempo zero de armazenamento.

Média das respostas= 41,01		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,71			
Desvio padrão = 2,87		Coeficiente de variação = 7,01			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	9	415,04	46,11	5,58	0,0001*
Erro	20	165,38	8,26		
Total corrigido	29	580,43			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 63 – Análise de variância da força do gel de amido de milho normal (M) adicionado da goma guar em três dias de armazenamento.

Média das respostas= 51,86		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,76			
Desvio padrão = 3,84		Coeficiente de variação = 7,41			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	9	1161,94	129,10	8,73	0,0001*
Erro	20	295,65	14,78		
Total corrigido	29	1457,60			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 64 – Análise de variância da força do gel de amido de milho normal (M) adicionado da goma guar em cinco dias de armazenamento.

Média das respostas= 62,23		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,77			
Desvio padrão = 4,85		Coeficiente de variação = 7,79			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	9	1607,71	178,63	7,59	0,0001*
Erro	20	470,77	23,53		
Total corrigido	29	2078,48			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 65 – Análise de variância da força do gel de amido de milho normal (M) adicionado da goma guar em sete dias de armazenamento.

Média das respostas= 73,55		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,65			
Desvio padrão = 6,64		Coeficiente de variação = 9,02			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	9	1665,11	185,01	4,20	0,0027*
Erro	20	881,91	44,09		
Total corrigido	29	2547,02			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 66 – Análise de variância da força do gel de amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma guar no tempo zero de armazenamento.

Média das respostas= 11,69		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,69			
Desvio padrão = 0,65		Coeficiente de variação = 5,63			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	9	19,99	2,22	5,12	0,0012*
Erro	20	8,68	0,43		
Total corrigido	29	28,67			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 67 – Análise de variância da força do gel de amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma guar em três dias de armazenamento.

Média das respostas= 15,98		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,75			
Desvio padrão = 0,57		Coeficiente de variação = 3,57			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	9	19,90	2,21	6,76	0,0001*
Erro	20	6,54	0,32		
Total corrigido	29	26,44			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 68 – Análise de variância da força do gel de amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma guar em cinco dias de armazenamento.

Média das respostas= 18,41		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,94			
Desvio padrão = 0,73		Coeficiente de variação = 4,00			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	9	184,60	20,51	37,77	0,0001*
Erro	20	10,86	0,54		
Total corrigido	29	195,46			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 69 – Análise de variância da força do gel de amido de milho ceroso (AP) adicionado da goma guar em sete dias de armazenamento.

Média das respostas= 19,00		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,89			
Desvio padrão = 0,82		Coeficiente de variação = 4,35			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	9	119,06	13,22	19,32	0,0001*
Erro	20	13,69	0,68		
Total corrigido	29	132,76			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 70 – Análise de variância da força do gel de amido de milho com alto teor de amilose (AM) adicionado da goma guar no tempo de zero de armazenamento.

Média das respostas= 1526,06		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,76			
Desvio padrão = 82,06		Coeficiente de variação = 5,37			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	13	797164,00	61320,30	9,10	0,0001*
Erro	36	242466,97	6735,19		
Total corrigido	49	1039630,98			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 71 – Análise de variância da força do gel de amido de milho com alto teor de amilose (AM) adicionado da goma guar em três dias de armazenamento.

Média das respostas= 2123,75		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,49			
Desvio padrão = 119,14		Coeficiente de variação = 5,61			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	13	504712,38	38824,03	2,74	0,0085*
Erro	36	511023,92	14195,10		
Total corrigido	49	1015736,31			

Significativo ao nível de 5 % de probabilidade * (p≤0,05).

Tabela 72 – Análise de variância da força do gel de amido de milho com alto teor de amilose (AM) adicionado da goma guar em cinco dias de armazenamento.

Média das respostas= 2204,54		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,43			
Desvio padrão = 160,48		Coeficiente de variação = 7,27			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	13	710850,62	54680,81	2,12	0,8508ns
Erro	36	927204,36	25755,67		
Total corrigido	49	1638054,99			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade (p>0,05).

Tabela 73 – Análise de variância da força do gel de amido de milho com alto teor de amilose (AM) adicionado da goma guar em sete dias de armazenamento.

Média das respostas= 2228,42		Coeficiente de determinação (R ²)= 0,40			
Desvio padrão = 178,77		Coeficiente de variação = 8,02			
Causa de variação	G.L	S.Q	Q.M	F	Prob > F
Modelo	13	785067,54	60389,81	1,89	0,0658ns
Erro	36	1150527,01	31959,08		
Total corrigido	49	1935594,56			

Ns- não-significativo ao nível de 5 % de probabilidade (p>0,05).