

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

IZIS RAFAELA ALVES SILVA

**CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO AMILÁCEO NATIVO E MODIFICADO
QUIMICAMENTE DA SEMENTE DE ABACATE (*Persea americana* Mill)**

JOÃO PESSOA-PB

2011

IZIS RAFAELA ALVES SILVA

**CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO AMILÁCEO NATIVO E MODIFICADO
QUIMICAMENTE DA SEMENTE DE ABACATE (*Persea americana* Mill)**

JOÃO PESSOA-PB

2011

IZIS RAFAELA ALVES SILVA

**CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO AMILÁCEO NATIVO E MODIFICADO
QUIMICAMENTE DA SEMENTE DE ABACATE (*Persea americana* Mill)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Vicente Queiroga Neto

JOÃO PESSOA-PB

2011

S586c Silva, Izis Rafaela Alves.
Caracterização do extrato amiláceo nativo e modificado quimicamente da semente de abacate (*Persea americana* Mill) / Izis Rafaela Alves Silva.-- João Pessoa, 2011.
94f. : il.
Orientador: Vicente Queiroga Neto
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CT
1. Tecnologia de Alimentos. 2. Amido – semente de abacate. 3. Acetilação. 4. Cross-linking. 5. Propriedades funcionais.

UFPB/BC

CDU: 664(043)

IZIS RAFAELA ALVES SILVA

**CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO AMILÁCEO NATIVO E MODIFICADO
QUIMICAMENTE DA SEMENTE DE ABACATE (*Persea americana* Mill)**

Dissertação APROVADA em 18/11/2011

BANCA EXAMINADORA



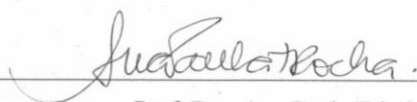
Prof. Dr. Vicente Queiroga Neto – PPGCTA/CT/UFPB

Coordenador da Banca Examinadora



Prof. Dr. Heinz Johann Holschuh – PPGCTA/CT/UFPB

Examinador Interno



Prof. Dra. Ana Paula Trindade Rocha

Examinador Externo

*A Deus por conduzir a minha vida de
modo tão maravilhoso.*

*Aos meus pais, Odete e Dourival, meus
irmãos, Igo e Diêgo, ao meu amor, Esdras
Menezes, por não medirem distância nem
esforços e estarem sempre comigo enchendo
minha vida de alegria e muito amor.*

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre presente na minha vida guiando meus passos, iluminando meu caminho, me dando força e proteção para enfrentar os momentos difíceis, além de me proporcionar alegrias e momentos incríveis.

Aos meus pais, Odete e Dourival, por se fazerem presente em todos os momentos da minha vida, apesar da distância e dificuldade. Pelo amor incondicional, apoio, companhia seja pela internet quanto pelo telefone, por não medirem esforços e sempre apoiarem as minhas decisões e os meus estudos. Aos meus irmãos, Igo e Diêgo, meus grandes amigos por todos os conselhos, por ouvir meus desabafos, pelos momentos de descontração, por acreditarem em mim. Família amo muito vocês, se cheguei até aqui foi porque tenho vocês na minha vida. Obrigada por tudo!

Ao meu amor, Esdras Menezes, que encheu a minha vida de alegria durante a realização desse trabalho. Por estar sempre comigo segurando a minha mão, me fazendo sorrir, ouvindo meus segredos, por me compreender, apoiar, me incentivar, pela paciência e por dividir comigo um amor tão lindo que me deu força para enfrentar cada obstáculo. Compartilho com você essa vitória!

À minha amiga de graduação, Luana Duarte, por acreditar em mim e investir nos meus sonhos. Amiga se você não tivesse pago a minha inscrição do mestrado, hoje não estaria aqui. Ao meu querido professor, Dr. Luciano Manfroi, que vendo as minhas dificuldades investiu nos meus sonhos e me proporcionou um emprego temporário para que eu tivesse recursos financeiros para fazer a prova do mestrado.

À família do professor MSc. Edmilson Dantas por ter me acolhido no período de seleção do mestrado em sua casa, sem sequer me conhecer, com tanto amor, carinho, atenção e cuidado. Sandra, Sergio, Pâmmela, Paloma, Eduardo e todos os demais membros dessa linda família, muito obrigada! Vocês formam uma família que ganhei na cidade de João Pessoa.

À Fabíola Samara, um anjo que Deus colocou na minha vida, e que acreditou em mim mesmo sem me conhecer, estando presente em momentos difíceis que passei durante o mestrado. Muito obrigada!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Vicente Queiroga Neto, pela oportunidade, paciência, confiança depositada, apoio e por me motivar durante o percurso desse projeto.

À minha amiga Ana Raquel, por ter o melhor abraço! Por me alegrar com seu sorriso, pelas suas palavras de carinho, pelo seu cuidado, sua atenção, generosidade, paciência, pelos conselhos pessoais e profissionais que tanto acrescentaram a minha vida. A Renata Mesquita pela sua generosidade, cuidado e atenção nos momentos mais difíceis que enfrentei. Muito obrigada meninas!

À Dra. Ana Paula, uma pessoa que se tornou uma grande amiga, por me dar suporte no desenvolvimento dessa pesquisa com orientações, sugestões e valiosíssimas contribuições. Pelos conselhos pessoais e profissionais e por ouvir meus desabafos nessa reta final com tamanha paciência. A minha querida professora MSc. Salete, pela preocupação e cuidados comigo nos momentos mais difíceis do mestrado. Professora, a senhora foi uma mãe pra mim.

Ao CNPQ e a CAPES pelo apoio financeiro durante o curso.

À “Bolsa Amiga” que foi resultado do gesto de carinho e generosidade de pessoas que me deram assistência financeira no momento mais difícil que passei e me ajudaram não só financeiramente como emocionalmente a ter força para continuar, lutar e chegar até o final. E hoje divido a realização desse sonho com todos vocês. Wilma, Adriana, Alanne, Yuri, Kátia, Nely, Paulo Dalmas, Maria do Socorro, Sandrinha, Marianne, Olivaldo, João Paulo, Maria Aucilene, Ertha, Rita, Taty, Fátima, Claudinha e a todos os outros não citados que me ajudaram diretamente ou indiretamente, seja com palavras, alimentação ou simplesmente com orações. Obrigada a todos por me ajudar a realizar esse sonho. Deus abençoe vocês!

À minha turma de mestrado e demais colegas por todos os momentos que compartilhamos. Aos professores do programa que transmitiram o conhecimento durante o curso com informações tão valiosas. Em especial a professora Dra. Janeeyre pela confiança depositada em mim e por toda ajuda. Ao professor PhD Bora pela amizade, pelos ensinamentos e pelos momentos descontraídos.

A todos os laboratórios que serviram de suporte para o desenvolvimento da pesquisa e aos professores Tarciso Cordeiro, Dr. Antônio Gouveia, Dr. Jackson e Dr. Tibério. A todos os técnicos de laboratório Claudionor, Eunice, Larissa, Rosana, Maria Lúcia, Ieverton e em especial a Gilvandro pela boa vontade, alegria, pelos conhecimentos, atenção e disposição em ajudar.

Ao meu amigo de Petrolina, Francisco Allan, por toda a ajuda na estatística desse trabalho.

Aos professores Dr. Gilmar Trindade de Araújo, Dr. Heinz Johann Holschush e Dra. Ana Paula Trindade Rocha, pela participação na banca examinadora, que contribuíram com valiosas sugestões.

À minha amiga Tati e a minha comadre Gina pelos conselhos, pelas conversas, carinho, incentivo e cumplicidade. A Gilvonete Maria por toda a sua amizade e por me acolher em sua casa nessa reta final me proporcionando divertidos momentos.

MUITO OBRIGADA!

Se chorei ou se sorri, o importante é que emoções eu vivi!

Roberto Carlos e Erasmo Carlos.

RESUMO

Nos últimos anos houve um aumento expressivo na procura por amidos com propriedades específicas, levando à modificação dos mesmos a fim de obter propriedades ideais para sua aplicação. O objetivo deste trabalho foi obter informações a respeito das propriedades do amido da semente de abacate cv. “Manteiga” e submetê-lo à modificação por acetilação e *cross-linking*, a fim de oferecer características reológicas aplicáveis na obtenção de produtos alimentares. O amido nativo apresentou teor de amido de 74,47 % na análise físico-química e rendimento para o processo de extração utilizado de 11,36 %. O grau de substituição (GS) do amido nativo por acetilação foi de 0,007 e por *cross-linking* de 0,006. Os grânulos de amido nativo e modificado apresentaram formato oval e circular, suas dimensões variam de 26 a 26,34 µm para o diâmetro menor e de 35,75 a 36,85 µm para o diâmetro maior. O padrão de cristalinidade mostrado por difratometria de raios-X foi do tipo C. O poder de intumescimento e a solubilidade nas temperaturas 75, 85 e 95 °C foi máxima para o amido nativo e modificado por acetilação em relação ao *cross-linking*. As modificações reduziram a capacidade hidrofílica do amido nativo e aumentaram a sua capacidade hidrofóbica. O gel do amido nativo apresentou uma pasta opaca e com tendência a retrogradação, a modificação com anidrido acético não apresentou diferença em relação ao nativo enquanto que, a modificação por *cross-linking* melhorou a claridade da pasta e diminuiu a tendência a retrogradação. Na estabilidade ao congelamento e descongelamento todas as amostras liberaram água no primeiro ciclo, mas com o passar dos dias houve uma diminuição da sinérese. O amido acetilado não divergiu do nativo na análise de viscosidade apresentando baixa viscosidade e maior tendência a retrogradação. O amido modificado por *cross-linking* apresentou eficácia com a introdução de ligações cruzadas no grânulo de amido nativo e seu pico de viscosidade foi bem abaixo do valor obtido no nativo, logo teve menor tendência a retrogradação. Na Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) houve uma diminuição da temperatura inicial para o amido modificado por *cross-linking*, sendo que todas as amostras analisadas não diferiram significativamente na temperatura de pico.

Palavras-chave: Amido, acetilação, *cross-linking*, propriedades funcionais.

ABSTRACT

Recent years have seen a significant increase in demand for starches with specific properties, leading to the modification of these properties in order to get ideal for your application. The objective of this study was to obtain information about the properties of starch from avocado seed cv. "Butter" and submit it to the modification by acetylation and cross-linking, to provide rheological characteristics applicable in obtaining food. The native starch showed starch content of 74.47 % in the physical-chemical analysis and performance of the extraction process used in 11.36%. The degree of substitution (GS) of native starch by acetylation was 0.007 and 0.006 for cross-linking. The native starch granules and had modified oval and circular, their dimensions ranging from 26 to 26.34 μm for the smaller diameter and 35.75 to 36.85 μm for the larger diameter. The pattern of crystallinity shown by X-ray diffraction was type C. The swelling power and solubility at temperatures 75, 85 and 95 °C was maximum for the native starch and modified by acetylation in relation to cross-linking. The changes reduced the ability of native starch hydrophilic and hydrophobic increased their capacity. The native starch gel showed an opaque folder, and with a tendency to retrogradation, modified with acetic anhydride showed no difference compared to the native whereas modification by cross-linking improved the clarity of the folder and decreased the tendency to retrogradation. Stability to freezing and thawing all samples released water in the first cycle, but with each passing day there was a decrease in syneresis. The acetylated starch did not differ from native in the analysis of viscosity has low viscosity and a greater tendency to retrogradation. The starch is modified by cross-linking showed efficacy by introducing cross-links in native starch granule and its peak viscosity was well below the value obtained in native, just had a lower tendency to retrogradation. In Differential Scanning Calorimetry (DSC) was an initial decrease in temperature for starch modified by cross-linking, and all samples did not differ significantly in peak temperature.

Keywords: Starch, acetylated, cross-linking, functional properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Abacate cv. “Manteiga”: fruto (A), interior (B) e semente (C)	13
Figura 2: Estrutura molecular da amilose onde se pode observar as ligações α (1-4) nas estruturas de D-glicose	16
Figura 3: Estrutura molecular da amilopectina formada por unidades de D-glicose em ligações α (1 \rightarrow 4) e com ramificação nas ligações α (1 \rightarrow 6).....	17
Figura 4: Classificação das cadeias da amilopectina em tipo A, B e C.....	18
Figura 5: Diagrama de difração de raios-X dos amidos de cristalinidade tipo A, B e C.....	21
Figura 6: Representação esquemática do grânulo de amido de trigo (A) e de batata (B) com a identificação do hilo	22
Figura 7: Abacate cv. “Manteiga”	37

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Composição química das sementes de frutos de abacate de alguns cultivares	14
Quadro 2: Variação de forma e diâmetro (μm) de grânulos de amido	23

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
FAO	Food and Agriculture Organization
ANOVA	Análise de Variância
GS	Grau de Substituição
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
DRX	Difração de Raios-X
CAA	Capacidade de Absorção de Água
CAO	Capacidade de Absorção de Óleo
RVA	Rapid Visco Analyser
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
ΔH	Varição de Entalpia
T	Temperatura
T _i	Temperatura Inicial
T _p	Temperatura de Pico
T _f	Temperatura Final

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 REVISÃO DE LITERATURA	12
2.1 ABACATE	12
2.2 AMIDO.....	15
2.2.1 Composição	16
2.2.1.1 Amilose	16
2.2.1.2 Amilopectina.....	17
2.2.1.3 Outros constituintes do amido	18
2.2.2 Estrutura do amido	19
2.2.2.1 Estrutura interna e cristalinidade	19
2.2.2.2 Estrutura externa (Tamanho, forma e superfície).....	22
2.3 AMIDOS MODIFICADOS.....	24
2.3.1 Amido modificado por acetilação	25
2.3.2 Amido modificado por <i>cross-linking</i>	27
2.4 PROPRIEDADES FUNCIONAIS	28
2.4.1 Intumescimento e solubilidade	29
2.4.2 Viscosidade	30
2.4.3 Gelatinização e retrogradação	31
2.4.4 Claridade da pasta	32
2.4.5 Capacidade de absorção de água e óleo	33
2.4.6 Estabilidade ao congelamento e descongelamento	34
2.5 APLICAÇÕES DO AMIDO NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 MATÉRIA-PRIMA	37
3.2 EXTRAÇÃO DO AMIDO	38
3.2.1 Rendimento do método de extração em amido	38
3.3 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO AMIDO	39
3.4 MODIFICAÇÃO DO AMIDO.....	39
3.4.1 Acetilação	39
3.4.1.1 Determinação do grau de substituição (GS) do amido acetilado	39
3.4.2 <i>Cross-linking</i>	40

3.4.2.1 Determinação do grau de substituição (GS) do amido modificado por cross-linking	41
3.5 ESTRUTURA DOS GRÂNULOS	41
3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	41
3.5.2 Microscopia óptica (MO)	42
3.5.3 Difração de raios-X (DRX)	42
3.6 PROPRIEDADES FUNCIONAIS	43
3.6.1 Poder de intumescimento e solubilidade	43
3.6.2 Viscosidade	44
3.6.3 Claridade da pasta e tendência a retrogradação	44
3.6.4 Capacidade de absorção em água e óleo	45
3.6.5 Estabilidade ao congelamento e descongelamento	45
3.7 ANÁLISE TÉRMICA	46
3.7.1 Gelatinização	46
3.8 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	47
4 RESULTADO	48
4.1 ARTIGO 1	48
4.2 ARTIGO 2	66
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	88
REFERÊNCIAS	89
APÊNDICE	101

1 INTRODUÇÃO

A diversidade de alimentos industrializados está se tornando cada vez mais ampla, devido a exigência dos consumidores por produtos saborosos, práticos, de fácil acesso e por apresentarem similaridade ou novas alternativas de consumo da matéria-prima “in natura” (GAVA, SILVA, FARIAS, 2008).

Para o desenvolvimento de produtos industrializados alguns ingredientes exercem importante função tecnológica dentro do produto, devido as suas propriedades funcionais. Estas são responsáveis por aprimorar as características do produto final e contribuir para uma melhor palatabilidade. No processamento de geléias, sorvetes, doces e maioneses; pectinas, gomas e amidos são alguns exemplos de componentes que atuam como ingredientes funcionais por apresentarem funções tecnológicas como capacidade de formar gel, poder emulsificante, viscosidade, entre outras (BOBBIO e BOBBIO, 1995).

O amido é um polímero natural composto, basicamente, pelos polissacarídeos amilose e amilopectina. É o principal componente de reserva das plantas e constitui fonte de energia essencial para muitos organismos, especialmente humanos (MARCON, AVANCINI, AMANTE, 2007). Do ponto de vista nutricional, o amido é o componente majoritário na dieta humana. Na tecnologia de alimentos, apresenta propriedades funcionais no desenvolvimento de produtos devido a características como poder de intumescimento e solubilidade, capacidade de absorção de água e óleo, capacidade de formar gel, entre outros, além de ajudar na palatabilidade do produto (CEREDA et al, 2001). Assim o estudo das propriedades funcionais do amido por serem de suma importância para a indústria de alimentos, vem despertando o interesse de pesquisadores tornando o amido destaque entre outras macromoléculas.

Apesar de possuir características notáveis para a indústria de alimentos o amido nativo apresenta algumas limitações na sua utilização em produtos como a faixa estreita de viscosidade, retrogradação em baixa temperatura e textura indesejável, devido a sua estrutura básica. Por esse motivo faz-se necessário a busca de alternativas para suprir estas limitações (VATANASUCHART et al, 2005). Uma delas seria a realização de modificações no amido nativo, a fim de atender a demanda das propriedades peculiares dos produtos alimentícios. Dessa forma, amidos de diferentes fontes seriam submetidos a modificações pelas vias:

química, física, enzimática ou combinação de diferentes vias, tendo suas propriedades nativas tecnologicamente melhoradas (TESCH et al, 2002).

A modificação química, dentre os tipos de modificações, são frequentemente empregadas em amidos naturais com o propósito de alterar suas propriedades físico-químicas devido à introdução de grupos funcionais. Essas modificações usualmente envolvem reações de oxidação, esterificação, eterificação, cloração, piroconversão e a introdução de ligações cruzadas (AN, KING, 2009).

O Brasil é um grande produtor de frutas tropicais, dentre elas o abacate (*Persea americana* Mill). O fruto é fonte de vitaminas, fibras e lipídeos (TANGO, TURATTI, 1992). Pode ser utilizado tanto na forma “in natura” como manufaturado. A polpa de abacate, por apresentar elevado teor de lipídeo, dependendo do cultivar, pode ser uma opção para a indústria de óleo, porém durante a sua extração é gerada uma biomassa formada por casca e semente (CANTO, SANTOS, TRAVAGLINI, 1980). De acordo com Tango e colaboradores (2004) dependendo do tipo de abacate, existe uma variação de amido em sua semente com percentuais entre 7,8 e 29,3 %, tendo 20,1 % como média geral. Com isso a semente de abacate pode ser usada como uma nova fonte de amido, além de ser uma solução para o aproveitamento de biomassas geradas por indústrias de processamento de frutas.

Neste contexto, visando à utilização e a agregação de valor à semente de abacate, cv. “Manteiga”, este trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento do amido nativo e submetê-lo a modificações químicas por acetilação e *cross-linking*, a fim de analisar a eficiência destas modificações através das características reológicas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ABACATE

O abacateiro é originário do continente americano, por isso, a cultura somente tornou-se conhecida dos povos europeus e de outras regiões do mundo muitos anos depois do descobrimento da América por Cristóvão Colombo. Entretanto, devido ao grande valor dos seus frutos, o abacateiro já era cultivado e conhecido pelas civilizações pré-colombianas, sendo que os Maias e os Astecas denominavam o abacate de *nhuatl* ou *ahuacatl*, e os Incas o chamavam de *palto* (KOLLER, 2002).

O abacateiro pertence à família *Lauraceae*, cuja distribuição geográfica engloba as Américas, Ásia tropical, Austrália, Madagascar e África do Sul, sendo representada por 50 gêneros e 2.500 espécies (FIOR et al, 2007; QUINET, ANDREATA, 2002). Segundo Campbell e Malo (1976), o abacateiro pertence ao gênero *Persea*, que se divide em dois subgêneros: *Persea* e *Eriodaphne*. Ao subgênero *Persea*, pertencem todas as cultivares usadas para o consumo humano dos frutos. As variedades do subgênero *Eriodaphne* produzem frutos de qualidade inferior, em geral não comestíveis, pelo baixo rendimento ou ausência total de polpa. As variedades dessa espécie ainda se diferenciam agronomicamente das do subgênero *Persea*, por serem resistentes ao ataque do fungo *Phytophthora cinnamomi*.

De acordo com Campos (1985), o abacateiro compreende três espécies do subgênero *Persea*, que caracterizam três tipos: Mexicana - *Persea americana* var. *Drymifolia*; Antilha - *Persea americana* var. *Americana*; e Guatemalense - *Persea nubigena* var. *Guatemalensis*. Estas diferem entre si em vários aspectos, além de características morfológicas, tais como adaptação climática, tolerância ao frio, à salinidade e à clorose causada pelo ferro. Os abacateiros da raça Mexicana são originários do México, os da raça Guatemalense de Honduras e Guatemala, e os da raça Antilha da Colômbia (PALMATEER, PLOETZ, HARMON, 2006).

Há alguns anos, existia uma controvérsia relacionada à nomenclatura que deveria ser utilizada para designar os diferentes tipos de abacateiros, sendo que a maioria dos autores se referia às plantas pelo nome de “variedade”. Entretanto, Koller (2002) já se refere aos tipos de

abacateiros pelo nome de “cultivares”, uma vez que a grande maioria das variedades existentes havia passado por algum tipo de melhoramento genético. De acordo com esse autor, a palavra “cultivar” é utilizada para designar as variedades que possuem boas características agronômicas para a produção de frutos.

Atualmente as principais cultivares de copa predominantes no mundo são Hass, Fuerte, Simmonds, Fortuna, Ouro Verde, Pollock entre outras (KOLLER, 2002), além destas tem-se outros cultivares tais como o Manteiga (Figura 1). Este é muito apreciado pelos consumidores, recebe este nome devido a sua polpa parecer com manteiga (amarela e consistente). É um fruto bonito, saboroso, carnudo e tem uma semente pequena (EVANS e NALAMPANG, 2006).



Figura 1: Abacate cv. “Manteiga”: fruto (A), interior (B) e semente (C)

O abacate (*Persea americana* Mill) está entre as frutas mais vendidas no mundo e se destaca bastante pela sua qualidade nutricional. No Brasil, normalmente é utilizado em pratos doces, seja fresco com açúcar ou creme, vitaminas ou sorvetes, mas também pode ser utilizado em pratos salgados como o guacamole (OLIVEIRA et al, 2000).

A produção mundial de abacate, de acordo com a FAO (2010) é cerca de 3,5 milhões de toneladas, ocupando uma área 423 mil ha, onde o México, Indonésia, Estados Unidos, Colômbia, Chile e Brasil são os maiores produtores. A produção nacional em 2008 foi de 166 mil toneladas, em área de 10,5 mil ha (IBGE, 2010). O mercado externo do abacate tem crescido devido aos avanços nas tecnologias de pós-colheita, reduções de barreiras comerciais, forte demanda pelo consumo baseado na divulgação dos benefícios na saúde, além do aumento de áreas e incentivos em países produtores (EVANS e NALAMPANG, 2006).

Apesar de sua versatilidade e valor nutritivo, cada 100 g da fruta contém cerca de 180 calorias, sendo 85 % delas são provenientes da gordura. O abacate também é fonte de muitos nutrientes, destaca-se as fibras e vitaminas. De acordo com Naveh et al (2002) o total de fibras no fruto fresco é de aproximadamente $5,2.100 \text{ g}^{-1}$, sendo 75 % insolúveis e 25 % solúveis. A polpa de abacate, por apresentar elevado teor de lipídeo, dependendo do cultivar, pode ser uma opção para a indústria de óleo, porém durante a sua extração é gerada uma biomassa formada por casca e semente (CANTO; SANTOS e TRAVAGLINI, 1980).

De acordo com Tango et al (2004) dependendo do tipo de abacate, existe uma variação de amido em sua semente com percentuais entre 7,8 e 29,3 %, tendo 20,1 % como média geral (Quadro 1).

Quadro 1: Composição química das sementes de frutos de abacate de alguns cultivares

Cultivar	Composição Química							
	Umid.	Resíduo Mineral	Lipídeos	Proteína	Fibra	Amido	Subst. fenólicas	Carb.
Fortuna	65,7	1,8	0,7	2,1	3,1	17,7	3,8	5,1
Fuerte	56,3	0,9	0,7	2,0	1,5	24,7	3,2	10,7
Hass	53,6	0,9	0,8	1,6	1,6	29,3	3,1	9,1
Simmonds	70,7	0,4	0,9	1,7	0,8	7,8	4,5	13,2
Quintal	65,6	1,1	1,0	2,3	1,8	12,8	3,8	11,6
Wagner	55,5	1,0	0,8	2,0	2,4	25,5	3,7	9,1

Fonte: Tango et al (2004).

Baseado nessas informações a semente de abacate pode ser usada como uma nova fonte de amido, sendo uma solução para o aproveitamento de biomassas geradas por indústrias de alimentos.

2.2 AMIDO

Os amidos comerciais são obtidos a partir de sementes de cereais, principalmente de milho comum, milho ceroso, milho com alto teor de amilose, trigo, arroz, tubérculos e raízes, em especial batata e mandioca (DAMODARAN, PARKIN, FENNEMA, 2010).

O amido se destaca dos demais carboidratos devido as suas características químicas e físicas e aos seus aspectos nutricionais. Ele é o principal responsável pelas propriedades tecnológicas que caracterizam grande parte dos produtos processados, uma vez que contribui para diversas propriedades de textura em alimentos, possuindo aplicações industriais como espessante, estabilizador de colóides, agente gelificante e de volume, adesivo, na retenção de água, dentre outros (SINGH et al, 2003). Além disso, o amido é a principal substância de reserva nas plantas superiores, fonte primária de energia armazenada, fornecendo 70 a 80 % das calorias consumidas pelo homem no mundo (DAMODARAN, PARKIN, FENNEMA, 2010).

O amido desempenha um importante papel tecnológico em alimentos processados, podendo atuar como agente de enchimento em embutidos cárneos, como espessante na formação de géis, como adjuvante na estabilização de suspensões e emulsões, e recentemente vem despertando o interesse de pesquisadores no desenvolvimento de filmes biodegradáveis para embalar alimentos (HOOVER et al, 2010)

Diversas pesquisas sobre a relação existente entre a estrutura molecular do amido e seu comportamento em algumas propriedades físico-químicas sugerem que as características estruturais, como teor de amilose, distribuição de comprimento das cadeias de amilopectina e grau de cristalinidade no grânulo, poderiam estar intimamente relacionadas aos eventos associados com a gelatinização e retrogradação, tais como intumescimento do grânulo, lixiviação de amilose e amilopectina, perda da estrutura radial (birrefringência), supra-molecular (cristalinidade) e molecular e recristalização. Com isso, é de suma importância o conhecimento a respeito da estrutura e das características dos componentes do amido e sua relação com propriedades físico-químicas.

2.2.1 Composição

Os dois principais constituintes químicos formadores do amido são conhecidos por amilose e amilopectina. Estas estruturas são responsáveis por aproximadamente 98 % do amido em peso seco, sendo que o teor de cada polissacarídeo depende da fonte botânica em questão (TESTER; KARKALAS; QI, 2004). A disposição dos componentes químicos dentro do grânulo de amido ainda não é completamente compreendida, no entanto, o empacotamento de ambos existe de forma organizada. Além disso, o conteúdo destes polissacarídeos afeta a arquitetura do grânulo, as propriedades térmicas, podendo afetar sua aplicação em alimentos industrializados.

2.2.1.1 Amilose

A amilose é considerada um polímero essencialmente linear formada por unidade de moléculas D-glicose com ligações α (1-4) (BULÉON, COLONNA, PLANCHOT, 1998), como mostra a Figura 2. Sua massa molar é de 10^5 a 10^6 g.mol⁻¹ e com polidispersividade de estruturas de glicose que varia de 500 a 5000 (JAYAKODY, 2001). Representa em média 15 a 30 % do amido (SRICHUWONG et al, 2005) e esse conteúdo varia de acordo com a fonte botânica, maturidade fisiológica e condições de solo e clima (CEREDA et al, 2002). Huang (2006) cita que o amido de leguminosas é caracterizado por possuir uma elevada quantidade de amilose em relação aos cereais.

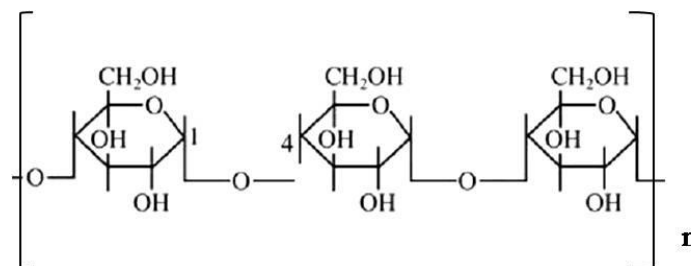


Figura 2: Estrutura molecular da amilose onde se pode observar as ligações α (1-4) nas estruturas de D-glicose
Fonte: Cornell (2000).

A molécula geralmente se apresenta em uma conformação helicoidal e devido à disposição das unidades de glicose tem um interior hidrofóbico (LACERDA, 2006). A sua configuração e natureza linear permitem ainda algumas propriedades únicas, como a capacidade de formar filmes e complexos com álcoois, lipídeos e ácidos (WHISTLER e DANIEL, 1984).

A parte alifática dos lipídeos fica dentro da hélice de amilose, enquanto as terminações polares ficam na parte de fora. Monoacil lipídeos, por exemplo, podem induzir a formação de complexos durante a gelatinização, dificultando a hidratação dos grânulos e influenciando seu inchamento, a lixiviação da amilose e a gelatinização (BULÉON, COLONNA, PLANCHOT, 1998; JAYAKODY, 2001).

2.2.1.2 Amilopectina

A amilopectina é macromolécula formada por moléculas de D-glicose em ligações α (1 \rightarrow 4), porém, diferentemente da amilose, apresenta ramificação devido a unidades de glicose em ligações α (1 \rightarrow 6) como ilustra a Figura 3. A proporção entre amilose e amilopectina é variável e depende da origem botânica do amido. É considerada uma das maiores biomoléculas encontradas na natureza, com massa molar que pode variar de 100.000 a vários gramas por mol. Esta molécula apresenta em média 70 a 85 % do grânulo (CORNELL, 2000).

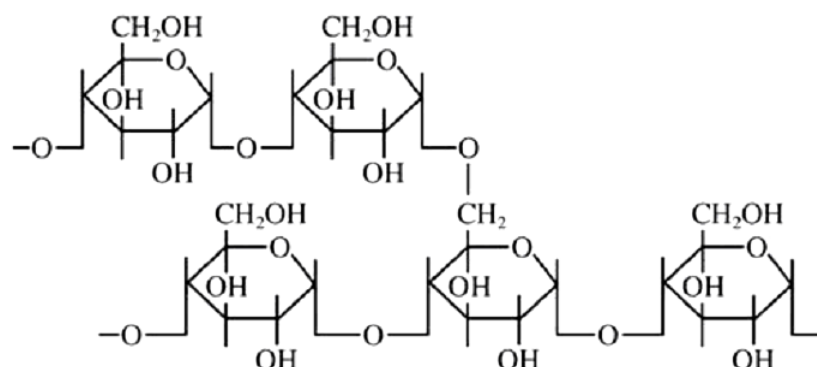


Figura 3: Estrutura molecular da amilopectina formada por unidades de D-glicose em ligações α (1 \rightarrow 4) e com ramificação nas ligações α (1 \rightarrow 6)
Fonte: Cornell (2000).

As cadeias externas da amilopectina se organizam na forma de dupla hélice e algumas formam estruturas cristalinas (SRICHUWONG et al, 2005). A dupla hélice não possui uma cavidade central, assim como acontece na conformação da amilose, devido à presença das ramificações no interior. Com isso, a habilidade de formar complexos com outras moléculas é muito menor na amilopectina (BULÉON, COLONNA, PLANCHOT, 1998).

A molécula de amilopectina é constituída por uma cadeia principal “C” que contém um terminal redutor da molécula e numerosas cadeias ramificadas “A” e “B”. As cadeias “A” são mais externas, não ramificadas e são conectadas às cadeias “B” ou “C”, porém não se ligam a outras; e as cadeias “B” são mais internas e ramificadas, podendo se ligar a outras do tipo “A” ou “B” (BULÉON, COLONNA, PLANCHOT, 1998) como se observa na Figura 4.

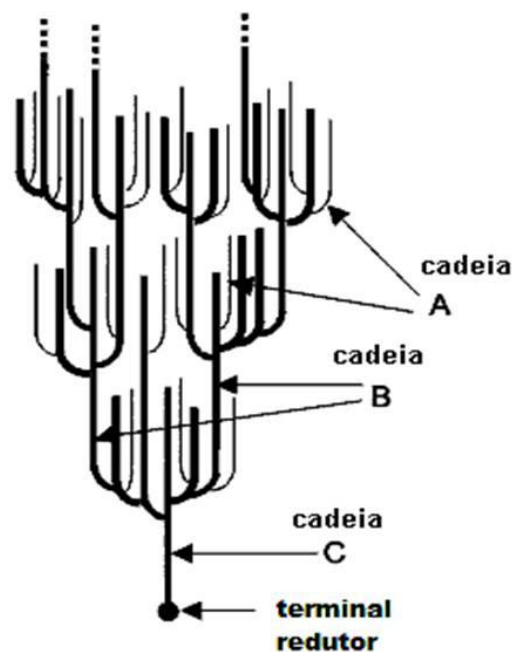


Figura 4: Classificação das cadeias da amilopectina em tipo A, B e C
 Fonte: Parker e Ring (2001) – Adaptado.

2.2.1.3 Outros constituintes do amido

Além da amilose e amilopectina, o grânulo de amido apresenta compostos nitrogenados, lipídeos e minerais como o fósforo. A quantidade destes constituintes no amido

depende da composição da planta e do método de extração. Apesar de estarem presentes em menor percentual, podem ter influências marcantes nas propriedades do amido (LIU, 2005).

Proteínas e várias substâncias inorgânicas, são consideradas impurezas, uma vez que não estão ligadas covalentemente com os polissacarídeos formadores do grânulo (PERONI, 2003). No caso das proteínas, estas podem ocasionar sabor e cor desagradáveis ao amido pela reação entre os aminoácidos e os açúcares redutores, reação de Maillard, durante o processamento, além de afetar a hidratação e interferir na interação entre os grânulos e as enzimas hidrolíticas (LIU, 2005).

Os lipídeos, que representam em média 0,6 % da composição de amidos de cereais, e são considerados a fração mais importante associada, podem complexar com amilose, alterando as propriedades reológicas do amido (PERONI, 2003). Dentre os minerais cabe ressaltar o fósforo, pois a presença deste constituinte nos grânulos de amido modifica as propriedades funcionais. Segundo Blennow (2000), o fósforo aparece ligado covalentemente aos grânulos nativos, o que altera propriedades como claridade, viscosidade e consistência da pasta.

2.2.2 Estrutura do amido

A estrutura do amido varia de acordo com a fonte botânica, com o estágio de desenvolvimento da planta e forma de tuberização, entre outros, fazendo com que cada amido apresente características próprias e conseqüentemente propriedades funcionais distintas (LIU, 2005). O amido apresenta-se na forma de grânulos de tamanhos e formatos variados, que são insolúveis em água fria (BILIADERIS, 1991).

2.2.2.1 Estrutura interna e cristalinidade

Em solução aquosa, o grânulo de amido é birrefringente quando visto microscopicamente sob luz polarizada. A refração pelas suas regiões cristalinas resulta no modelo típico de “Cruz de Malta”, o que caracteriza a orientação radial das macromoléculas.

O centro ou “hilo”, encontrado no centro da cruz, é considerado o ponto original de crescimento do grânulo. (ELIASSON, 2004; LAJOLO e MENEZES, 2006).

Segundo Oates (1997), uma característica estrutural que tem sido identificada por meio de hidrólise enzimática controlada são os chamados anéis de crescimento. Internamente, o material do grânulo está presente na forma de anéis concêntricos, conhecidos como anéis de crescimento. Essas estruturas são visíveis sob microscópio óptico em grânulos grandes (batata e trigo), mas são raramente vistas nos pequenos (cevada e arroz). A existência de anéis de crescimento sugere que o amido seja depositado num ritmo diário, e que o material recém-sintetizado esteja depositado na superfície, fazendo com que os grânulos aumentem seu tamanho. Um modelo para esse desenvolvimento sugere que a primeira camada de crescimento esteja no centro (hilo), que contém grande proporção de terminais redutores das moléculas de amido e é normalmente menos organizado que o resto do grânulo. Os terminais não redutores da amilose e amilopectina se projetam para a superfície, permitindo a adição de mais resíduos de glicose para aumentar as cadeias de amilopectina (BAKER et al, 2001).

Os anéis de crescimento são organizados em regiões cristalinas e amorfas alternadas, motivo pelo qual é frequentemente descrito como um polímero semicristalino ou parcialmente cristalino. A fusão desses cristais e o rompimento dessa estrutura organizada formam a base para a gelatinização (ELIASSON, 1996). A região cristalina é constituída pelas duplas hélices das cadeias paralelas A e B da amilopectina, sendo mais compacta, enquanto que a região amorfa, menos ordenada, contém os pontos de ramificação das cadeias laterais da amilopectina e possivelmente alguma amilose (ELIASSON, 1996; OATES, 1997; ELIASSON, 2004).

Os grânulos de amido nativos contêm entre 15 e 45 % de material cristalino que correspondem a duas poliformas (A ou B) ou a uma forma intermediária (C), as quais têm sua classificação baseada em variações no conteúdo de água e na configuração de empacotamento de duplas hélices (IMBERTY et al, 1991).

Segundo Zobel (1988) os grânulos de amido apresentam as seguintes características de cristalinidade quanto ao tipo:

- Tipo A – Apresentam picos de intensidade nos ângulos de difração em 15,3; 17,1; 18,2 e 23,5°

- Tipo B – Apresentam picos de intensidade nos ângulos de difração em 5,6; 14,4; 17,2; 22,2 e 24°
- Tipo C - Apresentam picos de intensidade nos ângulos de difração em 5,6; 15,3, 17,3 e 23,5°

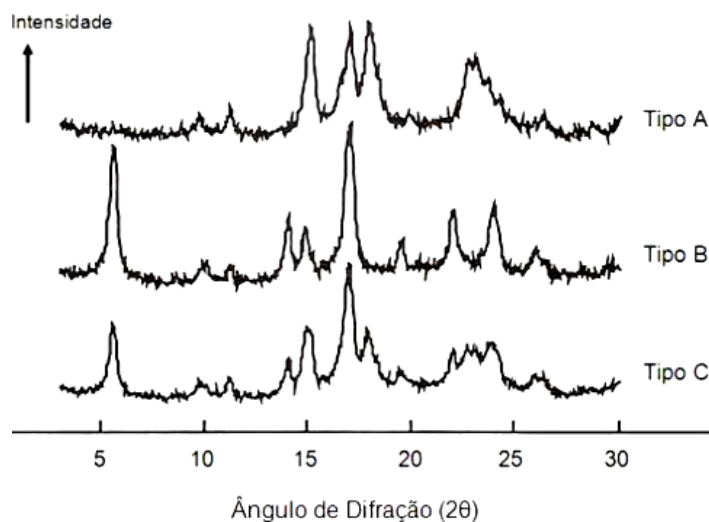


Figura 5: Diagrama de difração de raios-X dos amidos de cristalinidade tipo A, B e C
Fonte: Bertolini (2000).

As cadeias externas relativamente curtas das moléculas de amilopectina (entre 23 e 29 unidades de glicose) favorecem a formação de polimorfos cristalinos tipo A, encontrado nos amidos de cereais. Já as cadeias externas maiores das moléculas de amilopectina de tubérculos (entre 30 e 44 unidades de glicose) favorecem a formação de polimorfos do tipo B, encontrados também em amido de banana, amidos retrogradados e amidos ricos em amilose. O polimorfo tipo C é composto por moléculas de amilopectina de cadeias com 26 a 29 moléculas de glicose, é considerado um intermediário entre os tipos A e B, sendo característico de amido de leguminosas e sementes (ELIASSON, GUDMUNDSSON, 2006; SAJILATA, SINGHAL, KULKARNI, 2006).

O amido apresenta duplas hélices, com certa semelhança ao modelo proposto para a estrutura do DNA. Os modelos cristalinos para os tipo A e B variam tanto com a quantidade de água que hidrata os resíduos de glicose como também a densidade do empacotamento do arranjo cristalino (THOMAS, ATWELL, 1999). Os amidos tipo B originam-se de plantas de ambiente com alta umidade e baixa temperatura, entretanto, em baixa umidade e alta

temperatura, pode ser revertido para o tipo A, provavelmente pela falta de água e reorganização das duplas hélices. A passagem do tipo A para o tipo B só é possível se os grânulos de amido forem inteiramente destruídos e recristalizados em novo sistema com nível distinto de organização (GALLANT et al, 1992).

As partes lineares dos dois polímeros formam hélices com seis moléculas de glicose em cada ciclo. Esta é uma propriedade muito importante para explicar os estados físicos do amido. No caso da amilopectina as ligações α -1,6 são os pontos de ruptura para formação da hélice e unicamente hélices curtas podem ser formadas com as partes lineares da molécula. Por outro lado, na amilose as hélices podem estar constituídas de 120 moléculas (CEREDA et al, 2001).

2.2.2.2 Estrutura externa (Tamanho, forma e superfície)

Nas células vegetais, os grânulos de amido são formados dentro de estruturas especiais denominadas amiloplastos, envolvidos por uma matriz protéica denominada estroma (GALLIARD; BOWLER, 1987) e apresentam um hilo, que constitui o centro de nucleação, ao redor do qual se desenvolve o grânulo. O hilo pode estar no centro do grânulo ou deslocado lateralmente como mostra a Figura 6 (GALLANT, BOUCHET, BALDWIN, 1997).

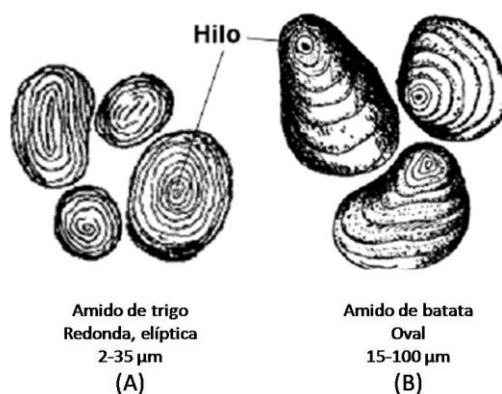


Figura 6: Representação esquemática do grânulo de amido de trigo (A) e de batata (B) com a identificação do hilo
Fonte: Hoover (2001).

Ao microscópio óptico, o grânulo de amido parece ser constituído de uma massa homogênea, mas por análise comparativa a outros grânulos, nota-se variações no formato, tamanho e simetria. Quanto ao tamanho e a forma, estes são característicos das plantas e no geral os grânulos de amido possuem diâmetro que variam de 1 a 100 μm (Quadro 2), sendo que os originários de cereais possuem menores diâmetros e maior concentração de proteínas e lipídios (GALLIARD; BOWLER, 1987). A maioria dos grânulos é oval, embora apresente formas redondas, esféricas, poligonais e também formas irregulares. Quando observados em microscópio eletrônico de varredura, todos os grânulos apresentam superfície lisa, sem nenhuma fissura (HOOVER, 2001).

Quadro 2: Variação de forma e diâmetro (μm) de grânulos de amido

Nome Científico	Forma	Diâmetro (μm)	
		Maior	Menor
<i>Arracacia xanthorrhiza</i>	Elipsóide, truncados	10	8
<i>Artocarpus atlofis</i>	Esférica	7	6
<i>Canna indica</i>	Elipsóide	45	25
<i>Colocasia esculenta</i>	Poliédrica	5	4
<i>Discorea alata</i>	Elipsóide, ovóide	18	13
<i>Ipomea batatas</i>	Esférica	15	12
<i>Manihot esculenta</i>	Esférica-semiesférica	12	11
<i>Maranta arundinacea</i>	Elipsóide	10	7
<i>Musa sapientum</i>	Elipsóide	16	12
<i>Tricum aestivum</i>	Leticular	19	13

Fonte: Hurtado et al (1997).

O tamanho e a forma dos grânulos estão entre os fatores de importância na determinação de suas aplicações. Por exemplo, grânulos pequenos (2,0 μm) podem ser usados como substitutos de gordura devido ao tamanho ser semelhante ao dos lipídeos. Outras aplicações, nas quais o tamanho dos grânulos é importante, é a produção de filmes plásticos biodegradáveis e de papéis para fax (SATIN, 2000).

2.3 AMIDOS MODIFICADOS

A utilização de amidos nativos tem alguns inconvenientes, porque as condições do processo (temperatura, pH, pressão) reduzem a sua utilização em aplicações industriais. O amido nativo tem uma baixa resistência ao estresse de cisalhamento, baixa decomposição, retrogradação e sinérese elevada. Estas propriedades podem ser manipuladas submetendo o amido a modificações. A estrutura do amido pode ser modificada por agentes químicos, físicos e métodos enzimáticos (KAUR, ARIFFIN, BHAT; KARIM, 2011).

A característica do amido, como polímero de unidades de glicose ligadas entre si por ligações α -1,4 e α -1,6, possibilita uma série de derivações. Os tratamentos químicos são baseados na disponibilidade de um grande número de radicais hidroxílicos nas moléculas de amido, os quais podem reagir de diferentes formas com diferentes reagentes. Nem todos os amidos respondem da mesma forma aos processos de modificação. Se do ponto de vista químico, o amido é sempre igual, qualquer que seja sua origem botânica, do ponto de vista estrutural, o amido é formado por outros polímeros, em proporções diferentes para cada grupo de plantas (OH et al, 2008).

Existem várias formas para classificação das modificações do amido, uma que separa as modificações entre físicas e químicas e a outra entre reações degradativas e não degradativas. As reações degradativas alteram a estrutura física e química do amido, de forma que suas propriedades não são mais reconhecidas, como o aparecimento da doçura em hidrolisados. Nas reações não degradativas a aparência e até algumas características da estrutura física e química do amido são mantidas, de forma que pode ser difícil reconhecer se o amido foi ou não modificado (CEREDA et al, 2003).

Segundo Whistler e Bemiller (1997) as razões que levam a modificação do amido nativo são: modificar as características de cozimento (gelatinização); diminuir a retrogradação; reduzir a tendência das pastas em formarem géis; aumentar a estabilidade das pastas ao resfriamento e congelamento; aumentar a transparência e melhorar a textura das pastas ou géis; melhorar a formação de filmes; aumentar a adesividade; adicionar grupamentos hidrofóbicos e introduzir poder emulsificante.

A modificação química de amido é obtida quando o amido nativo é submetido a um tratamento com reagente específico (KAUR, ARIFFIN, BHAT; KARIM, 2011). A

modificação pode ser ocasionada por oxidação, hidrólise ácida, esterificação, eterificação e ligações cruzadas. Modificações químicas específicas são aplicadas em amidos para satisfazer as exigências de diferentes setores industriais (KARIM et al, 2007).

As modificações químicas podem provocar alterações estruturais e a introdução de novos grupos funcionais, afetando assim as propriedades físico-químicas dos amidos ampliando sua utilização na indústria e proporcionando produtos amiláceos com as propriedades necessárias para usos específicos (MAACHE-REZZOUG et al, 2009).

Alguns fatores tais como a composição do amido, concentração e tipo de reagente, e as condições da reação podem afetar a reatividade do amido durante modificações químicas. A heterogeneidade dos grânulos dentro de uma única fonte de amido pode também afetar a extensão da modificação. As mudanças das propriedades físico-químicas, morfológicas, térmicas e reológicas dos amidos após a modificação são a base para a compreensão da eficiência do processo da modificação do amido em escala industrial (SANDHU, SINGH, 2007).

2.3.1 Amido modificado por acetilação

As modificações mais utilizadas para o melhoramento das propriedades do amido para fins alimentícios são o intercruzamento e a acetilação. Esses proporcionam grande estabilidade e satisfazem necessidades específicas para vários sistemas alimentícios (GONZÁLEZ e PEREZ, 2002).

A modificação química por acetilação é conhecida a mais de um século e tem como objetivo converter parte dos grupos hidroxil da unidade α -D-glicose em grupos acetil por reação de esterificação (ELOMAA et al, 2004). Os amidos modificados por reação de eterificação ou esterificação em presença de um catalisador alcalino são conhecidos como amidos estabilizados e o número de radicais introduzidos é expresso como Grau de Substituição (GS), e que é definido como o número médio de substituição por unidade de glicose (UG) ou moles de substitutos por mol de UG, portanto um derivado de amido com GS de 0,05 significa 5 substituições para 100 unidades de glicose, como valor médio. Os amidos

eterificados e esterificados para uso comercial geralmente apresenta um GS menor que 0,2, significando menos de 20 substituições para 100 UG.

O GS é muito importante na hora de definir o uso do amido modificado em alimentos (SWINKELS, 1996). Amido com GS de 0,01 a 0,2 tem um grande interesse comercial por apresentarem propriedades a respeito de formação de filmes, adesão, estabilidade e textura (ELOMAA et al, 2004). Os radicais de um derivado de amido parcialmente substituído estão distribuídos entre três radicais hidroxílicos (C_2 , C_3 e C_6) e que a distribuição é determinada pela reatividade relativa do grupo hidroxil e a natureza da reação de substituição, mas que os substitutos nos acetatos de amidos comerciais, como é o caso dos amidos hidroxil-alkil, carboxi-metil e amidos catiônicos são predominantemente ligados ao carbono 2 das unidades de glicose, já os demais substitutos são ligados preferencialmente à posição C_6 e com apenas algumas substituições no C_3 . Ao contrário o ciano etil amido e o mono amido fosfato são substituídos principalmente na posição C_6 (SWINKELS, 1996).

Singh, Chawla e Singh (2004) ainda cita que a acetilação depende de fatores, como concentração do reagente, tempo de reação, pH e presença de catalisadores. A reação de acetilação ocorre tanto no amido granular, como no pré-gelatinizado em meio aquoso com anidrido acético e na presença de hidróxido de sódio diluído, não sendo necessário o pré-tratamento de ativação. Aparentemente, a ativação suficiente ocorre em pH entre 7 a 11, controlado com hidróxido de sódio 3 % e adição de anidrido acético no curso da reação. O pH ótimo parece depender do tipo de amido e da temperatura utilizada.

Em seu trabalho Sodhi e Singh (2005) afirmam que as condições de reação de acetilação propiciam maior rendimento quando obtidas utilizando anidrido acético e solução diluída de hidróxido de sódio, adicionados em velocidade moderada, enquanto se faz a manutenção do pH na faixa ótima de 8,0 a 8,4 (25 °C), durante o curso da reação. A reação é usualmente completada após 0,5 a 1,5h. A reação pode ser interrompida através da acidificação em pH entre 5,5 a 6,5, seguido da centrifugação ou filtração, lavagem e secagem do produto (JAROWENKO, 1986).

De acordo Shogren (1996), a acetilação dos grupos hidroxilas do amido aumenta a hidrofobicidade, aumentando assim a resistência do amido à água. Pode também reduzir a tendência do amido de formar estruturas ligadas por ligações de hidrogênio e aumentar a flexibilidade de filmes. A aplicação deste tipo de amido modificado está baseada, principalmente, nas propriedades de sua estrutura granular, insolubilidade a frio,

dispersibilidade coloidal durante o cozimento, formação de filme, ligação, adesão, espessamento, estabilizante e texturização. Segundo Agboola, Akingbala e Oguntimein (1991), o amido acetilado geralmente apresenta maior claridade de pasta, maior resistência a retrogradação e aumenta a estabilidade ao congelamento e ao descongelamento.

Segundo Singh, Kaur e McCarthy (2007), amidos acetilados possuem baixa temperatura de gelatinização e boa resistência à retrogradação, além de menor habilidade de formar gel. Sendo utilizados em bolos, pudins instantâneos, recheios e coberturas.

2.3.2 Amido modificado por *cross-linking*

Amidos de ligações cruzadas são também chamados de reticulares, *cross-linking*, amidos inibidos, amidos de reação entrelaçada ou ainda amidos de pasta estabilizada. Swinkels (2002) relata que os amidos de ligações cruzadas resultam da ação de reagentes bi ou poli-funcionais, capazes de reagir com mais de um grupo hidroxila, formando ligações cruzadas.

As ligações cruzadas reforçam as ligações normais dos grânulos de amido, proporcionando alta resistência à agitação mecânica e ao calor. O grânulo absorve água sem se romper e, portanto apresenta picos de elevada viscosidade, sem quedas bruscas (CHATAKANONDA, VARAVINIT, CHINACHOTI, 2000).

As reações de ligação cruzada têm por finalidade o controle da textura, além de conferir tolerância ao aquecimento, acidez e agitação mecânica. Como resultado, é possível exercer melhor controle e maior flexibilidade no trabalho com formulações, processos e ainda prolongar a vida útil do produto. Ligações cruzadas nos amidos podem ser consideradas como “pontos de solda” no grânulo em posições aleatórias, reforçando as ligações de hidrogênio e inibindo o intumescimento do grânulo. Este tratamento de ligações cruzadas fortalece os amidos relativamente frágeis, de modo que suas pastas cozidas são mais viscosas e mais encorpadas, com menor tendência à degradação quando submetidas a maiores períodos de cozimento, maior acidez ou severa agitação (DEMIATE et al, 2000).

Dependendo do tipo de reação a que foi submetido o amido, os produtos resultantes serão indicados para uso em sopas e molhos, em alimentos infantis, em coberturas para

saladas de frutas, em tortas, em alimentos enlatados e outros produtos alimentares (MOORTHY, 2004).

Nos Estados Unidos, o uso de agentes de intercruzamento para uso do amido em alimentos é regulado pelo Code of Federal Regulations, em que ortofosfato monossódico, trimetafosfato de sódio, tripolifosfato de sódio e oxicloreto de fósforo são permitidos (CODE OF FEDERAL REGULATIONS, 2001). Quando trimetafosfato de sódio é utilizado, o conteúdo de fósforo no amido modificado não pode exceder 0,04 %, porém, quando o amido é modificado com uma mistura de trimetafosfato de sódio e tripolifosfato de sódio o nível permitido de fósforo é dez vezes maior (0,4 %).

2.4 PROPRIEDADES FUNCIONAIS

O termo propriedade funcional de um componente ou composição de um alimento tem sido definido como qualquer propriedade físico-química dos polímeros que afeta e modifica algumas das características de um alimento e que contribui para a qualidade do produto final (BADUI, 1999).

A estrutura granular, a quantidade e organização da amilose e amilopectina dentro do grânulo, são responsáveis pelas propriedades funcionais que o amido desempenha. As propriedades funcionais dos amidos têm significativa importância para as indústrias de alimentos que buscam manter ou realçar as propriedades dos seus produtos mesmo após estocagens e refrigerações. Frequentemente nestes casos buscam-se amidos com propriedades diferenciadas, pois modificar formulações é mais viável economicamente do que alterar processos de fabricação (BOBBIO e BOBBIO, 1992).

Compreender as propriedades funcionais dos amidos, tais como temperatura de gelatinização, tamanho de partícula, retrogradação e outras, é importante para o efetivo uso de amidos em composição de alimentos e outras aplicações industriais (SILVA, ASSUMPCÃO e VEGRO, 2000).

2.4.1 Intumescimento e solubilidade

O poder de intumescimento é definido como o peso do sedimento intumescido (g) por grama de amido, e pode ser determinado pelo aquecimento do amido em excesso de água. A solubilidade é expressa como a porcentagem (em peso) da amostra que é dissolvida após o aquecimento e pode ser determinada na mesma suspensão (LEACH; McCOWEN; SCHOCH, 1959).

Durante o processo de aquecimento da suspensão amido-água, a estrutura cristalina é quebrada, junto com a ruptura das ligações de hidrogênio. As moléculas de água são ligadas por ligações de hidrogênio a grupos hidroxila expostos de amilose e amilopectina, o que provoca um aumento no tamanho e solubilidade dos grânulos (HOOVER, 2001; SINGH et al, 2009). O intumescimento do grânulo permite a exsudação da amilose dando como resultado o aumento da solubilidade e claridade da suspensão de amido (SINGH et al, 2009). Os grânulos tornam-se cada vez mais suscetíveis à desintegração por cisalhamento na medida em que se hidratam e perdem a compactação original, o aumento no volume os torna mais sensíveis à ação mecânica fazendo com que liberem material solúvel na medida em que se desintegram.

A pasta formada é uma mistura de grânulos inchados e fragmentados e grânulos coloidais molecularmente dispersos. Esta mistura vai depender da fonte botânica, o conteúdo de água, a temperatura e o cisalhamento durante o aquecimento (SINGH et al, 2009). A perda da ordem na estrutura cristalina pode ser continuada por uma perda da birrefringência (TESTER; MORISSON, 1990).

O poder de intumescimento e a solubilidade evidenciam a magnitude da interação entre as redes dentro das áreas cristalina e amorfa do grânulo de amido. A extensão dessa interação é influenciada pela razão amilose e amilopectina, e suas características como peso molecular e distribuição, grau, comprimento e conformação da ramificação (HOOVER, 2001; MATSUGUMA, 2006; PERONI, 2007).

A amilopectina contribui para o intumescimento do grânulo, enquanto a amilose e os lipídios o inibem. Amidos ricos em amilose mostram intumescimento e solubilidade restritos mesmo após um período prolongado de aquecimento. Também foi sugerido que a amilose desempenhe um papel importante na restrição do intumescimento inicial já que a expansão prossegue mais rapidamente depois da amilose ter sido exsudada (SINGH et al, 2009). Os

amidos de cereais contêm uma quantidade suficiente de lipídios para formar complexos amilose-lipídio (7-8 % de amilose). Estes complexos são formados sob condições de gelatinização e refreiam o intumescimento e a solubilização da amilose durante o primeiro estágio do intumescimento, precisando elevadas temperaturas para se dissociar e chegando a um máximo de cerca de 20 % de amilose lixiviada do amido total (TESTER; MORISSON, 1990; HERMANSSON, SVEGMARK, 1996; MORRISON, 1995).

Amidos de cereais, como milho, apresentam intumescimento limitado que ocorre em dois estágios o que sugere a existência de dois tipos de forças envolvidas nas interações entre as cadeias poliméricas que relaxam a diferentes temperaturas. Amidos de raízes e tuberosas como mandioca e batata apresentam elevado intumescimento a temperaturas baixas, o que indica interações mais fracas e uniformes (LEACH; MCCOWEN; SCHOCH, 1959).

2.4.2 Viscosidade

O aquecimento do amido em excesso de água ocasiona a perda da estrutura cristalina, produz inchamento dos grânulos e solubilização parcial dos polímeros, resultando no aparecimento das propriedades viscoelásticas do amido. Nas aplicações de amido no processamento de alimentos é comum que seja suspenso em água e submetido ao aquecimento (MESTRE E ROUAU, 1997). Dependendo da severidade das condições do tratamento térmico (tempo, temperatura, pressão e cisalhamento), teor de umidade e presença de outros constituintes, a fase de separação da amilose e amilopectina pode iniciar ainda durante o processamento, resultando em um composto heterogêneo (DAIUTO, 2005).

As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e retrogradação são os principais determinantes do comportamento de pasta desses amidos, as quais têm sido medidas principalmente pelas mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de dispersões de amido usando equipamentos denominados viscoamilógrafos, sendo utilizados o viscoamilógrafo Brabender e o viscoamilógrafo rápido ou Rápido Visco Analisador (RVA, Newport Scientific, Narabeen, Austrália) (SILVA et al, 2008).

No RVA (Rápido Visco Analisador), durante a fase inicial de aquecimento de uma suspensão aquosa de amido, é registrado um aumento na viscosidade quando os grânulos

começam a inchar. Neste ponto, polímeros com baixo peso molecular, particularmente moléculas de amilose, começam a ser lixiviadas dos grânulos. Um pico de viscosidade é obtido durante o empastamento, quando existe a maioria dos grânulos totalmente inchados, grânulos intactos e o alinhamento molecular de qualquer polímero solubilizado ainda não ocorreu dentro do campo de atrito do instrumento (TSAI et al,1997). Durante a fase de temperatura constante (95 °C) os grânulos começam a se romper e a solubilização dos polímeros continua. Neste ponto ocorre uma quebra na viscosidade. Durante a fase de resfriamento, polímeros de amilose e amilopectina solubilizados começam a se reassociar e outro aumento na viscosidade é registrado. Este segundo aumento da viscosidade é conhecido como tendência a retrogradação.

2.4.3 Gelatinização e retrogradação

O amido é praticamente insolúvel em água fria apesar de sofrer certo grau de inchamento. Os sítios de ligação da água são os grupos hidroxilas e os átomos de oxigênio no interior da D-glicose, sendo que a presença dos grupos hidroxilas acarreta uma natureza altamente hidrofílica ao amido. A insolubilidade do grânulo é devida às fortes ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias de amido unidas. Entretanto, na presença de água e aquecimento, a água é incorporada na estrutura do grânulo e componentes mais solúveis como a amilose se dissociam e difundem-se para fora do grânulo (PENG et al, 2007).

No processo de retrogradação, as moléculas de amido podem reassociar-se e formar estruturas unidas intensamente, altamente estabilizadas pelas ligações de hidrogênio, favorecendo uma estrutura mais ordenada perdendo as regiões reativas (SAYAR, KOKSEL; TURHAN, 2005). Em função de sua estrutura linear, as moléculas de amilose se aproximam mais facilmente e são as principais responsáveis pela ocorrência do fenômeno, enquanto na amilopectina o fenômeno parece ocorrer somente na periferia de sua molécula (SAJILATA, SINGHAL, KULKARNI, 2006)

Segundo Munhoz, Weber e Chang. (2004), a retrogradação do amido é um fenômeno que deve ser minimizado por se tratar da reconstrução de uma estrutura mais rígida devido às cadeias de amilose ficarem mais disponíveis para se rearranjarem durante o armazenamento

do produto alimentício, resultando em maior perda de água do sistema e endurecimento do produto final.

2.4.4 Claridade da pasta

A claridade da pasta de amido é um dos atributos mais importantes para a aplicação do amido em diversos alimentos e pode variar consideravelmente com a fonte botânica. Amidos usados como espessantes em recheios de tortas devem ser preferencialmente transparentes. Já amidos usados em molhos para saladas devem ser opacos (CRAIG et al, 1989).

Independente destes fatores estéticos, a claridade de pastas de amidos tem relação com outras características tecnológicas. De maneira geral, amidos com alta tendência a retrogradação produzem pastas mais opacas (CIACCO et al, 1982).

Segundo Craig et al (1989), as características visuais de pastas aquosas de amido podem ser classificadas em três categorias, dependendo da estrutura e comportamento da luz:

I. Pasta transparente: com pouca ou nenhuma estrutura granular e nenhuma associação de cadeias após a formação de pasta. Estas pastas são extremamente transparentes que quase não refletem luz (baixa brancura) e fornecem imagens fortes e claras de objetos vistos através delas.

II. Pasta moderadamente transparente: com pouca ou nenhuma estrutura granular com substancial associação das cadeias depois do empastamento. Estas pastas serão moderadamente transparentes por causa de uma deficiência de estrutura granular, mas irão refletir ou dispersar uma quantidade significativa de luz por causa de um grande número de zonas de junções na fase dispersa. Como as pastas têm aparência branca, elas reduzem a nitidez das imagens vistas através delas;

III. Pasta opaca: apresenta intumescimento granular remanescente com pouca associação de cadeias após a formação de pasta, mostrando-se opaca devido à estrutura granular que permanece e que causa refração da luz em diferentes extensões e distorce imagens. Esta refração reduz a transmitância de luz e a pasta fica moderadamente branca.

A transparência é uma característica altamente vantajosa no que diz respeito a sua aplicação na indústria de alimentos, como por exemplo, na cobertura de torta de frutas (ZHENG; SOSULSKI, 1998).

As pastas de amido são utilizadas quando se deseja, dentre outras características, um produto brilhante, sem que se mude sua coloração inicial. Como exemplo sopas prontas, pudins, cremes, etc. (GUERREIRO, 2002).

2.4.5 Capacidade de absorção de água e óleo

A absorção de água e óleo, considerada como medida do grau de modificação de amido é outra propriedade indicativa das possibilidades de utilização de amido. Alta capacidade de absorção de água é desejável para o preparo de sopas, mingaus e pudins instantâneos (SRIBURI e HILL, 2000), já a baixa capacidade de retenção de óleo pode um bom atributo para aplicação em produtos de fritura (RIBEIRO, 2006).

Somente os grânulos de amido danificados, tendo grupos hidrofílicos disponíveis, podem absorver água em temperatura ambiente. Quando o amido é submetido à ação da energia mecânica ou térmica de maior grandeza, o índice de absorção de água decresce indicando destruição da integridade molecular do amido (SRIBURI e HILL, 2000).

As moléculas de água intimamente adsorvidas nas macromoléculas são denominadas de “água ligada” e refletem a capacidade de uma superfície molecular em formar ligações fracas não covalentes com a água. O teor de água ligada associada aos grânulos de amido influencia nas características de expansão dos mesmos (RICKARD; ASAOKA; BLANSHARD, 1991). A capacidade de ligação dos grânulos com a água é atribuída à perda de associação das moléculas de amilose e amilopectina do amido no grânulo nativo (SONI *et al* 1985).

2.4.6 Estabilidade ao congelamento e descongelamento

Existe uma demanda muito grande por alimentos congelados no mercado consumidor. Esses alimentos, de forma geral, passam por congelamento e descongelamento durante o período de comercialização, o que causa alterações na textura, perda de fluidos acelerando a perda de qualidade.

A sinérese (perda de água), retrogradação e mudanças de texturas na pasta de amido após congelamento e descongelamento são reportadas por vários pesquisadores (LEE et al, 2002; YUAN; THOMPSON, 1993). A liberação de água ou sinérese, que ocorre em consequência da retrogradação é uma propriedade indesejável principalmente para produtos prontos como pudins, flans, entre outros os quais são congelados e descongelados.

2.5 APLICAÇÕES DO AMIDO NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

O amido tem sido tradicionalmente utilizado na indústria de alimentos como ingrediente que, ao mesmo tempo, possui valor calórico e melhora as propriedades funcionais em sistemas alimentícios (SMITH, 1982).

Nas indústrias agro-alimentares, os amidos e derivados são utilizados como ingredientes, componentes básicos ou aditivos adicionados em baixas quantidades para melhorar a fabricação, apresentação ou conservação. Dependendo de sua fonte botânica e de sua natureza nativa ou modificada, o amido pode, entre outras funções, facilitar o processamento, fornecer textura, servir como espessante, fornecer sólidos em suspensão ou proteger os alimentos durante o processamento, desempenhando assim, um importante papel no controle das características de um grande número de alimentos processados (SERRANO e FRANCO, 2005).

Bemiller (1997) afirma que cada amido é único e que quando se reconhece isso se abrem caminhos para o desenvolvimento de novos produtos. A composição do amido influencia diretamente suas propriedades funcionais. Devido às diferenças estruturais dos diversos tipos de amido não se pode generalizar nada sobre propriedades e comportamentos dos amidos de diferentes fontes botânicas.

Frequentemente, os amidos naturais ou nativos não são os mais adequados para processamentos específicos, pois hidratam facilmente, intumescem rapidamente, rompem-se, perdem viscosidade e produzem uma pasta pouco espessa, bastante elástica e coesiva. Então, torna-se necessário modificar o amido nativo para proporcionar características desejáveis aos alimentos. As modificações do amido nativo são feitas para proporcionar produtos amiláceos com propriedades funcionais específicas (CEREDA et. al, 2001).

Em 2002 mais de 70 % do amido modificado era produzido a partir de amido de mandioca. Para mandioca, tanto o amido nativo como o modificado apresentam um flavor (aroma + sabor) neutro. Essa característica se deve a baixos teores de proteína e lipídios que proporcionam um flavor limpo sem as características próprias dos amidos de cereais. A mandioca produz amido modificado que pode resistir ao estresse de aquecimento e de corte (cisalhamento). (ABAM, 2004).

No Brasil, o setor alimentar representa 69,0 % do consumo de amido que tem uma produção anual total estimada em pouco mais de um milhão de toneladas. Os derivados de amido utilizados são os açúcares, com 47,2 %. Os amidos nativos, com 42,8 %, ocupam a segunda posição, muito a frente dos modificados com 9,4 %. Ao contrário da Europa e Estados Unidos, o consumo dos modificados no setor alimentar ainda é mínimo. Com a modernização da economia, com a mudança de hábito do consumidor e com o crescimento da venda de produtos congelados, desidratados, alimentos prontos e semi-prontos, o setor alimentar vai necessitar cada vez mais de amidos modificados ou de amidos nativos com características específicas (CHOI et al, 2009).

Cereda et al (2001) enfatizam que uma medida importante do amido, quando se pensa na futura utilização industrial, é a sua relação com a água e temperatura. Em geral os amidos de tuberosas têm temperatura de gelatinização mais baixa que os amidos de cereais, que também têm a característica de serem mais consistentes, pouco viscosos e de coloração mais opaca. Cita também que as características de viscoelasticidade determinam a potencialidade de uso do amido.

A estrutura macromolecular do amido lhe confere propriedades particulares, tais como solubilidade, viscosidade, poder de gelatinização ou de adesão. Atualmente, as empresas recorrem ao uso de amidos modificados. Do amido até a glicose, todos os produtos podem passar por reações de modificação e de conversão, conduzindo à produção de moléculas de

graus de complexidade variados. As razões que levam à modificação, segundo Bemiller (1997) são:

- Modificar as características de cozimento (gelatinização);
- Reduzir a retrogradação;
- Reduzir a tendência das pastas em formarem géis;
- Aumentar a estabilidade das pastas ao resfriamento e congelamento;
- Aumentar a transparência das pastas ou géis;
- Melhorar a textura das pastas ou géis;
- Melhorar a formação de filmes;
- Aumentar a adesividade;

Uma alta viscosidade é desejável para usos industriais nos quais o objetivo é o poder espessante. Para isso é necessário o controle da retrogradação no resfriamento (HOCH, 1997). Uma das propriedades mais importantes do amido é a gelatinização, propriedade esta que lhe permite absorver, no aquecimento, até 2500 vezes seu peso em água. Mas uma vez resfriado, ou pior, congelado, os polímeros de amido nativo se reagrupam, liberando a água e quebrando o gel formado. Em consequência, os desafios da pesquisa devem privilegiar a estabilidade a ciclos de congelamento e descongelamento, esterilização, acidez e obtenção do máximo de claridade após a gelatinização (HOCH, 1997).

Entre os novos mercados que atualmente se abrem para o amido, o uso como substituto de matéria graxa oferece grande potencial. O uso de amido para esse fim se explica por suas propriedades que possibilitam a formação de pasta viscosa e a retenção de água, facilitando a obtenção de textura e de sensação na boca semelhante a da matéria graxa. As principais aplicações estão na produção de margarinas, maioneses e molhos de salada, produtos à base de leite, incluindo sobremesas geladas e produtos de panificação. A vantagem do amido está no seu baixo custo, na facilidade de uso e na aceitação pelo consumidor.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA-PRIMA

Os frutos de abacate (*Persea americana* Mill) da cv. “Manteiga” foram adquiridos no Mercado Produtor do município de Juazeiro, BA, Brasil. As frutas foram selecionadas de acordo com o estágio de maturação e similaridade na cor das cascas, como mostra a Figura 7.



Figura 7: Abacate cv. “Manteiga”

O trabalho foi executado nos laboratórios da Universidade Federal da Paraíba: Laboratórios do Departamento de Engenharia de Alimentos, Laboratório de Solidificação Rápida do Departamento de Engenharia de Materiais, ambos pertencentes ao Centro de Tecnologia; Laboratório de Combustíveis e Materiais e Laboratório do Departamento de Sistemática e Ecologia do Centro de Ciências Exatas da Natureza. Também foram desenvolvidas atividades na Universidade Estadual de Campinas no Laboratório de Cereais, Raízes e Tubérculos do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos.

3.2 EXTRAÇÃO DO AMIDO

O extrato amiláceo da semente de abacate cv. “Manteiga” foi obtida de acordo com adaptações feitas no método descrito por Loos, Hood e Grahan (1981). As sementes depois de lavadas e cortadas em pequenos pedaços foram colocadas em infusão com água destilada contendo metabissulfito de sódio (0,2 %), por 48h sob refrigeração. O amido foi extraído pela trituração da matéria-prima com solução de metabissulfito de sódio 0,2 g.100 g⁻¹ em um liquidificador por 30 min. Após a homogeneização a mistura foi peneirada em malha de 200 mesh (0,074 mm). Em seguida foram feitas duas decantações por 24 horas com resuspensão em solução de metabissulfito de sódio 0,2 g.100 g⁻¹, centrifugada a 5000 g por 15 min, sendo o sobrenadante descartado. A mucilagem que formou na superfície do resíduo foi retirada com auxílio de uma espátula. O resíduo de amido foi espalhado em uma bandeja e seco em liofilizador, modelo LS 3000, fabricado pela Terroni Equipamentos LTDA, a temperatura de -45 °C. O amido obtido foi armazenado em recipiente seco e limpo sob refrigeração.

3.2.1 Rendimento do método de extração em amido

O rendimento do amido da semente de abacate cv. “Manteiga” após a extração foi calculado de acordo com a equação abaixo, a partir da semente sem casca.

$$\text{RSA (g.100 g}^{-1}\text{)} = \frac{\text{me (g)}}{\text{mc (g)}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde: RSA = Rendimento da semente em amido

me = Massa do amido seco após extração

mc = Massa da semente sem casca

3.3 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO AMIDO

Para caracterização do amido foram utilizados os métodos descritos pelas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2005). Onde foram realizadas as seguintes análises: Umidade por dessecação em estufa a 105 °C até peso constante; lipídeos totais por extração exaustiva com hexano em aparelho de Soxhlet; cinzas por incineração em mufla a 550 °C; proteínas totais, pelo método de Kjeldahl ($N \times 6,25$); e amido por hidrólise em autoclavação e titulometria.

3.4 MODIFICAÇÃO DO AMIDO

3.4.1 Acetilação

O método de Sathe e Salunkhe (1981) foi utilizado para modificação por acetilação. Cerca de 100 g de amido nativo foi disperso em 500 mL de água destilada para ser agitada em agitador magnético por 20 minutos. O pH da dispersão obtida foi ajustado para 8,0 usando NaOH a 1 M. Foram adicionados 10,2 g de anidrido acético seguindo-se de agitação, em agitador magnético, durante 1 hora. Durante esse período o pH do meio foi mantido entre 8,0 e 8,5. Em seguida, o pH foi ajustado para 4,5 com HCl 0,5 M. Por fim, a dispersão foi filtrada, lavada em água destilada (4x) e seca em estufa de circulação forçada a 30 ± 2 °C, 48h.

3.4.1.1 Determinação do grau de substituição (GS) do amido acetilado

Para o grau de modificação, o conteúdo de grupos acetil (expresso como porcentagem em bases secas) e o grau de substituição foram determinados de acordo com Smith (1967) utilizado por Lawal; Adebowale (2005). Uma massa de 5 g de amido acetilado foram colocadas em um erlenmeyer de 250 mL com 50 mL de água destilada e titulado com

hidróxido de sódio a 0,1 M, usando fenolftaleína como indicador. Em seguida 25 mL de hidróxido 0,45 M foram adicionados à suspensão. O erlenmeyer foi fechado e agitado vigorosamente por 30 minutos e após esta agitação a tampa foi lavada junto com as paredes do erlenmeyer e a mistura saponificada, contendo excesso de álcali, foi titulada com solução padrão de HCl a 0,2 M. O amido nativo foi titulado nas mesmas condições para obter o valor do branco, conforme as equações abaixo:

$$\text{Grupo acetil (g.100 g}^{-1}\text{)} = (V_a - V_b) \times m_a \times 0,043 \times 100 / \text{PA} \quad \text{Equação 2}$$

Onde: V_a = Volume de titulação da amostra (mL)

V_b = Volume de titulação do branco (mL)

m_a = Molaridade do ácido

PA = Peso da amostra (base seca)

$$\text{GS} = 162 \text{ A} / 4300 - (42 \text{ A}) \quad \text{Equação 3}$$

Onde: GS = Grau de substituição

162 = Peso molecular de uma unidade de glicose

A = Grupo acetil

3.4.2 *Cross-linking*

A modificação do amido por *cross-linking* foi realizada de acordo como o método descrito por Woo (1999). Uma massa de 100 g de amido, 10 g de sulfato de sódio e 12 g de uma mistura (99:1) de trimetafosfato de sódio e tripolifosfato de sódio, respectivamente, foram misturadas em água (140 mL). A mistura foi ajustada para pH 11 por adição de NaOH

1 M, e em seguida submetida a agitação por 3 horas a 45 °C. Após este período o pH da dispersão foi ajustado para 6,5 com HCl 1 M. A dispersão foi centrifugada a 3.000 g por 10 min., lavada com água destilada (4x), seca em estufa de circulação forçada a 40 ± 2 °C durante uma noite. O amido modificado foi pulverizado peneirado a 200 mesh (0,074 mm) e armazenado sob refrigeração em embalagem fechada.

3.4.2.1 Determinação do grau de substituição (GS) do amido modificado por *cross-linking*

O teor de fósforo contido nos amidos antes e após o *cross-linking* foi quantificado de acordo com a técnica descrita por Ranganna (1991). Para se obter o grau de substituição da modificação, toma-se a porcentagem de fósforo ligado e aplica-se na fórmula para cálculo do grau de substituição (GS). O GS foi calculado usando a equação de Smith e Caruso (1964):

$$GS = \frac{162P}{3100 - 102P} \quad \text{Equação 4}$$

Onde: P = Percentual de fósforo incorporado na amostra de amido

3100 e 102 = São constantes

3.5 ESTRUTURA DOS GRÂNULOS

3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foi preparada uma dispersão de aproximadamente 2 g.100 mL⁻¹ do amido nativo e modificado em álcool isopropílico, sendo algumas gotas dessa dispersão colocadas sobre uma fita adesiva colada à base de um suporte metálico. Após a evaporação do solvente, o material

seco foi recoberto com ouro (sputtering) e em seguida a amostra foi analisada num microscópio eletrônico de varredura digital, modelo LEO-1430.

3.5.2 Microscopia óptica (MO)

Para a análise da forma e distribuição de tamanho (diâmetro maior e menor) dos grânulos dos amidos nativo e modificados utilizou-se o microscópio óptico de luz Anxiovert 25 – Zeiss equipado com captura de imagem de 2Mp e um computador padrão Windows, com melhor visualização na objetiva de 40x.

Três lâminas para cada amostra foram preparadas com duas gotas de suspensão de 100 mg de amido em 5 mL de solução 1:1 de glicerina:água e cobertas por uma lamínula. Em cada lâmina foram realizadas medidas de 100 grânulos (YONEMOTO; CALORI-DOMINGUES; FRANCO, 2007). O uso da glicerina dificulta a absorção de água pelos grânulos de amido que poderiam inchar e apresentar diâmetros maiores que os reais.

3.5.3 Difração de raios-X (DRX)

O difratograma de difração de raios-X foi obtido a partir de amido na forma de pó contendo cerca de 11 % de umidade. O intervalo dos ângulos 2θ variou de 4 a 60° em um Difratograma de raios-X = D 5000 (Marca: Siemens), a uma velocidade de 1,2° por minuto operando com potência de 40 kV por 20 mA.

3.6 PROPRIEDADES FUNCIONAIS

3.6.1 Poder de intumescimento e solubilidade

O poder de intumescimento e a solubilidade dos amidos foram determinados de acordo com o método descrito por Leach; Mccowen; Schoch (1959). Pesa-se 0,1 g de amido em tubos de centrífuga, previamente tarados, adiciona-se 10 mL de água destilada. A suspensão foi agitada em agitador de tubos por 30 segundos e levada ao banho por 30 minutos a temperaturas de 55° a 95 °C. Em seguida, os tubos foram retirados do banho, fechados e centrifugados por 15 minutos a 3400 g. Uma alíquota de 5 mL foi retirada do sobrenadante e colocada em tubos de ensaio, previamente tarados, que foram levados à estufa a 105 °C por 24 horas, para determinação do peso de amido solubilizado. As paredes externas dos tubos foram secas, os tubos cuidadosamente pesados e o poder de intumescimento e solubilidade determinados pela equação abaixo (Equação 5).

$$PI (g.g^{-1}) = (pu - ps) / PA \quad \text{Equação 5}$$

Onde: PI = Poder de intumescimento

pu = Peso do tubo com resíduo após centrifugação

ps = Peso do tubo somado ao peso da amostra em base seca

PA = Peso da amostra

$$S (g.100 g^{-1}) = (pe - pp) \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde: S = Percentual de solubilidade

pe = Peso do tubo com a amostra após a evaporação

pp = Peso do tubo vazio

3.6.2 Viscosidade

A viscosidade de pasta dos ensaios foi determinada com o analisador rápido de viscosidade RVA-4, utilizando programa Thermocline for Windows versão 2.3. Newport Scientific Pty Ltd, segundo a metodologia nº162 proposta pelo ICC (INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR CEREAL SCIENCE AND TECHNOLOGY - ICC, 1995), utilizando o perfil *Standard 1*. A análise foi realizada corrigindo-se a concentração de sólidos da amostra com base nos valores de porcentagem de umidade das mesmas. A relação é de 3,50 g da amostra para 14 % de umidade, em 25 mL de água.

As características da viscosidade são traçadas a partir dos três parâmetros do perfil da curva da pasta: o pico da viscosidade (*peak viscosity*) é a viscosidade máxima ocorrida durante o processo de aquecimento; a viscosidade mínima (*trough viscosity*) é a viscosidade mínima depois do pico e a viscosidade final (*final viscosity*) é a viscosidade no momento final do teste. Além dos três parâmetros da viscosidade, registra-se também o início da temperatura da formação da pasta (*pasting temperature*), e o tempo em que ocorre a viscosidade máxima (*peak time*). A partir dos três parâmetros, determinam-se os outros parâmetros tais como: quebra da viscosidade (*breakdown viscosity* = pico da viscosidade – viscosidade mínima), retrogradação (*setback viscosity* = viscosidade final – pico da viscosidade). Todos os parâmetros da RVA são expressos em Rapid Visco Units (RVU) ou em centipoise (cP), sendo 1RVU igual a 12 cP.

3.6.3 Claridade da pasta e tendência a retrogradação

A claridade de pasta foi determinada como descrito por Craig et al (1989), utilizando suspensões de amido (0,3 g.100 mL⁻¹), em água deionizada, sendo que o amido modificado por *cross-linking* foi alcalinizado com NaOH 0,5 M para que ocorresse a formação do gel. A suspensão foi gelatinizada e mantida durante 30 minutos, em banho com água fervente, com agitação de 30 segundos a cada 5 minutos. Em seguida a solução foi agitada e resfriada à temperatura ambiente e a transmitância (%T) determinada a 650 nm utilizando Espectrofotômetro (marca Quimis). Além disso, para monitorar a tendência de retrogradação,

as amostras foram armazenadas por 24 horas a 4 °C. Após esse período foram resfriadas a temperatura ambiente para a determinação da transmitância no 1 e 7 dia de estocagem.

3.6.4 Capacidade de absorção em água e óleo

O método de Beuchat (1977) foi usado para determinar a capacidade de absorção da água e do óleo do amido nativo e modificado. Um volume de 10 mL de água (destilada) ou do óleo (Óleo de Soja – Marca Soya) foi adicionado a 1 g da amostra pesada em tubos de centrífuga. A suspensão foi homogeneizada durante 30 segundos e em seguida deixada em repouso por 30 minutos. Posteriormente os tubos foram fechados e centrifugados, por 15 minutos, a 3400 g. As paredes externas dos tubos foram secas, os tubos pesados. A massa da água ou do óleo absorvidos foi expressa em $\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ de amido em base seca.

$$CA = (pc-ps) \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Onde: CA = Capacidade de absorção (água ou óleo)

pc = Peso do tubo com amostra após centrifugação

ps = Peso do tubo com amostra seca

3.6.5 Estabilidade ao congelamento e descongelamento

A avaliação da estabilidade do gel de amido ao congelamento e descongelamento foi realizada através do método de White et al (1989). Uma suspensão de amido em água ($5 \text{ g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$) foi aquecida a 95 °C com agitação, por 30 minutos. Cabe resaltar que a amostra contendo solução de amido modificado por *cross-linking* foi submetida a uma alcalinização com NaOH 0,5 M para que ocorresse a formação de gel. A seguir 20 g do gel obtido foi colocado em um tubo de centrífuga, fechado hermeticamente e submetido a 4 ciclos sucessivos de congelamento e descongelamento. Cada ciclo foi constituído do congelamento a -18 °C em um congelador por 24 horas e o descongelamento em banho termostático a 30 °C

por 90 minutos, seguido de centrifugação a 6.000 g por 30 minutos. O sobrenadante foi pesado e a extensão da sinérese, calculada conforme a equação a baixo:

$$\text{Sinérese (g.100g}^{-1}\text{)} = \frac{\text{ms (g)}}{\text{mp (g)}} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

Onde: ms = Massa de água do sobrenadante

mp = Massa total da pasta

3.7 ANÁLISE TÉRMICA

3.7.1 Gelatinização

Os parâmetros de gelatinização do amido foram determinados através de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), utilizando um Calorímetro exploratório diferencial da marca Shimadzu, modelo DSC 60, acoplado a um programa de software, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL por minuto. Um volume de 5 µl de água foi adicionado com uma micro pipeta em 2 mg de cada amido em cadinhos de alumínio de DSC, que foram hermeticamente fechados, novamente pesados e deixado em repouso por 24 horas em temperatura ambiente antes da análise, para que a água fosse distribuída uniformemente ao amido. A faixa de temperatura de escaneamento foi de 30 a 150 °C e a razão de aquecimento de 10 °C por minuto. Em todas as medições, o termograma foi registrado com um cadinho de DSC vazio e selado como referência. Temperatura inicial (To), temperatura de conclusão (Tc) e entalpia ($\Delta H \text{ j.g}^{-1}$) foram determinadas (LAWAL; ADEBOWALE, 2005).

3.8 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Todos os testes foram realizados em triplicata. Aplicou-se a análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey ao nível de 5 % de significância para comparação entre as médias que foram obtidas referentes às análises de intumescimento e solubilidade; claridade da pasta e tendência a retrogradação; capacidade de absorção de água e óleo e estabilidade ao congelamento e descongelamento utilizando o Programa Estatístico Assistat versão 7.6. Para as demais análises, quando necessário, foi aplicada a estatística descritiva com observação das médias e desvio padrão das repetições (SILVA e AZEVEDO, 2008).

4 RESULTADO

4.1 ARTIGO 1

(Artigo elaborado para ser submetida à Revista Nacional “Química Nova”)

Influência química do anidrido acético na morfologia e nas propriedades funcionais do amido de semente de abacate (*Persea americana* Mill)

Izis Rafaela Alves Silva¹; Fabíola Samara Medeiros de Albuquerque¹ e Vicente Queiroga Neto²

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Tecnologia, Campus I, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB.

² Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Saúde e Tecnologia Rural/Unidade Acadêmica de Ciências Biológicas, Patos -PB.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento do amido da semente de abacate cv. “Manteiga” e submetê-lo a modificação química por acetilação, a fim de analisar a eficiência desta modificação através das características reológicas. Os resultados revelaram que a modificação por acetilação não promoveu melhoria nas características reológicas do amido nativo, para a maioria das análises, apresentando pastas opacas, baixa viscosidade e maior tendência de retrogradação, estabilidade ao congelamento e descongelamento, podendo ser aplicado na confecção de pudins e sobremesas prontas e produtos congelados.

Palavras-chave: Amido, modificação química, características reológicas.

INTRODUÇÃO

O amido é um polímero natural composto, basicamente, pelos polissacarídeos amilose e amilopectina. É o principal carboidrato de reserva das plantas e constitui fonte de energia essencial para muitos organismos, especialmente humanos.¹ É de grande importância para a tecnologia de alimentos devido às propriedades funcionais que apresenta como poder de inchamento e solubilidade, capacidade de absorção de água e óleo, capacidade de formar gel, entre outros.²

Apesar de possuir características notáveis o amido nativo apresenta limitações como à faixa estreita de viscosidade, retrogradação em baixa temperatura e textura indesejável, sendo necessário a busca de alternativas para suprir estas limitações.³ Uma delas seria a realização de modificações no amido nativo, a fim de atender a demanda das propriedades peculiares dos produtos alimentícios. Dessa forma, amidos de diferentes fontes seriam submetidos a modificações pelas vias química, física, enzimática ou combinação de diferentes vias, tendo suas propriedades nativas tecnologicamente melhoradas.⁴

Dentre os tipos de modificações, uma que vem sendo bastante utilizada é a modificação química por reação de acetilação, esta aumenta a hidrofobicidade, reduz a tendência do amido em formar estruturas ligadas por ligações de hidrogênio e aumenta a flexibilidade de filmes. A aplicação deste tipo de amido modificado está baseada, principalmente, nas propriedades de sua estrutura granular, insolubilidade a frio, dispersibilidade coloidal durante o cozimento, formação de filme, ligação, adesão, espessamento, estabilizante e texturização. Amidos acetilados apresentam características ideais para aplicação em produtos como bolos, pudins instantâneos, recheios e coberturas.⁵

Baseado nessas informações, este trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento do amido nativo obtido da semente de abacate cv. “Manteiga” e submetê-lo a modificação química por acetilação, a fim de analisar a eficiência desta modificação através das características reológicas.

PARTE EXPERIMENTAL

Material experimental

Os frutos de abacate (*Persea americana* Mill) cv. “Manteiga” foram adquiridos no Mercado Produtor do município de Juazeiro, BA, Brasil. As frutas foram selecionadas de acordo com o estágio de maturação e similaridade na cor das cascas.

Métodos

Extração do amido

O extrato amiláceo da semente de abacate cv. “Manteiga” foi obtida de acordo com adaptações feitas no método descrito por Loos, Hood e Graham.⁶

Modificação do amido

Acetilação e determinação do grau de substituição

O método de Sathe e Salunkhe⁷ foi utilizado para modificação por acetilação. Para o grau de modificação, o conteúdo de grupos acetil (expresso como porcentagem em bases secas) e o grau de substituição foram determinados de acordo com Smith⁸ utilizado por Lawal; Adebawale.⁹

Estrutura dos grânulos

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foi preparada uma dispersão de aproximadamente 2 g.100 mL⁻¹ do amido nativo e modificado em álcool isopropílico, sendo algumas gotas dessa dispersão colocadas sobre uma fita adesiva colada à base de um suporte metálico. Após a evaporação do solvente, o material seco foi recoberto com ouro (sputtering) e em seguida a amostra foi analisada num microscópio eletrônico de varredura digital, modelo LEO-1430.

Microscopia óptica (MO)

Três lâminas para cada amostra foram preparadas com duas gotas de suspensão de 100 mg de amido em 5 mL de solução 1:1 de glicerina:água e cobertas por uma lamínula. De cada lâmina foram tomadas medidas de 100 grânulos.¹⁰

Difração de raios-X (DRX)

O difratograma de difração de raios-X foi obtido a partir de amido na forma de pó contendo cerca de 11 % de umidade. O intervalo dos ângulos 2θ variou de 4 a 60° em um Difratograma de raios-X = D 5000 (Marca: Siemens), a uma velocidade de $1,2^\circ$ por minuto operando com potência de 40 kV por 20 mA.

Propriedades funcionais

O poder de intumescimento e a solubilidade dos amidos foram realizados segundo o método descrito por Leach; Mccowen; Schoch.¹¹ O método de Beuchat¹² foi usado para determinar a capacidade de absorção da água e do óleo do amido nativo e modificado. A avaliação da estabilidade do gel de amido em quatro ciclos de congelamento e descongelamento foi realizada através do método de White et al.¹³

A claridade de pasta foi determinada como descrito por Craig et al¹⁴, utilizando suspensões de amido ($0,3 \text{ g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$). Para monitorar a tendência de retrogradação, as amostras foram armazenadas por 24 horas a 4°C , após esse período foram resfriadas a temperatura ambiente para a determinação da transmitância no 1 e 7 dia de estocagem.

A viscosidade foi determinada por Analisador Rápido de Viscosidade (RVA-4), utilizando programa Thermocline for Windows versão 2.3. Newport Scientific Pty Ltd, segundo a metodologia n^o162 proposta pelo ICC¹⁵, utilizando o perfil *Standard 1*.

Os parâmetros de gelatinização do amido foram determinados de acordo com Lawal e Adebowale⁹ através de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), utilizando um Calorímetro exploratório diferencial da marca Shimadzu, modelo DSC 60, acoplado a um programa de software, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL por minuto.

Análises estatísticas

A análise estatística para comparação dos resultados expressos em médias \pm erro padrão de médias foi realizada utilizando ANOVA e teste de Tukey ao nível de 5 %. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o programa Estatístico Assistat versão 7.6.¹⁶

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Modificação do amido

Grau de modificação

Obteve-se uma média de 0,22 % de grupos acetil e $0,07 \pm 0,007$ de grau de substituição (GS), com a adição de anidrido acético ao amido nativo da semente de abacate. Estes valores foram semelhantes aos reportados por Lawal¹⁷ utilizando as mesmas concentrações do reagente usado no presente estudo para amido de milho híbrido modificado por acetilação, 0,79 % de acetatos e um GS de 0,03. Mirmoghtadaie, Kadivar e Shahedi¹⁸ analisando o efeito das concentrações de anidrido acético para o grau de modificação do amido de aveia obtiveram um valor de 1,54 % e 2,92 % de acetatos e um GS de 0,05 e 0,11 para as concentrações de anidrido acético de 6 % e 8 %, respectivamente. Os resultados reportados pelos autores em sua maioria foram superiores aos encontrados no presente estudo, este fato pode ser atribuído a diferença de fonte de amido, tamanho e fragilidade do grânulo e condições de reação tais como taxa de anidrido acético, homogeneidade na agitação e tempo de reação.

Estrutura dos grânulos

Forma e tamanho

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para investigar a morfologia dos grânulos de amido nativo bem como o efeito da esterificação. A modificação química não interferiu no formato do grânulo apresentando formas geométricas similares ao amido nativo, destacando uma pequena quantidade de grânulos circulares e um predomínio do formato oval. Leonel¹⁹ encontrou esse formato em amido nativo de *Maranta arundinacea*.

O amido nativo apresentou uma superfície lisa e sem ranhuras como ilustra a Figura 1. Com relação a modificação química pela reação de acetilação, esta não causou danos significativos a superfície do grânulo, uma vez que não apresentou bruscas deformações como se observar na Figura 2. Este fato pode estar relacionado ao baixo grau de modificação obtido para o reagente utilizado. O efeito da modificação química na superfície do grânulo terá influências nas propriedades físico-química e funcionais.

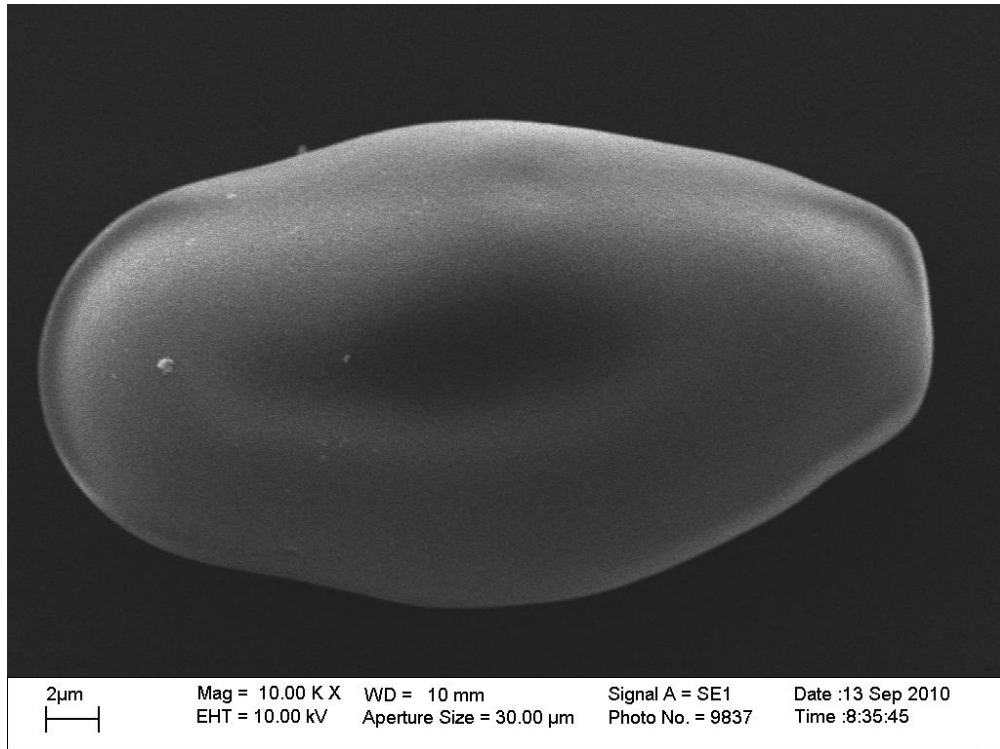


Figura 1: Micrografias obtidas através de MEV na resolução de 1000x do amido nativo

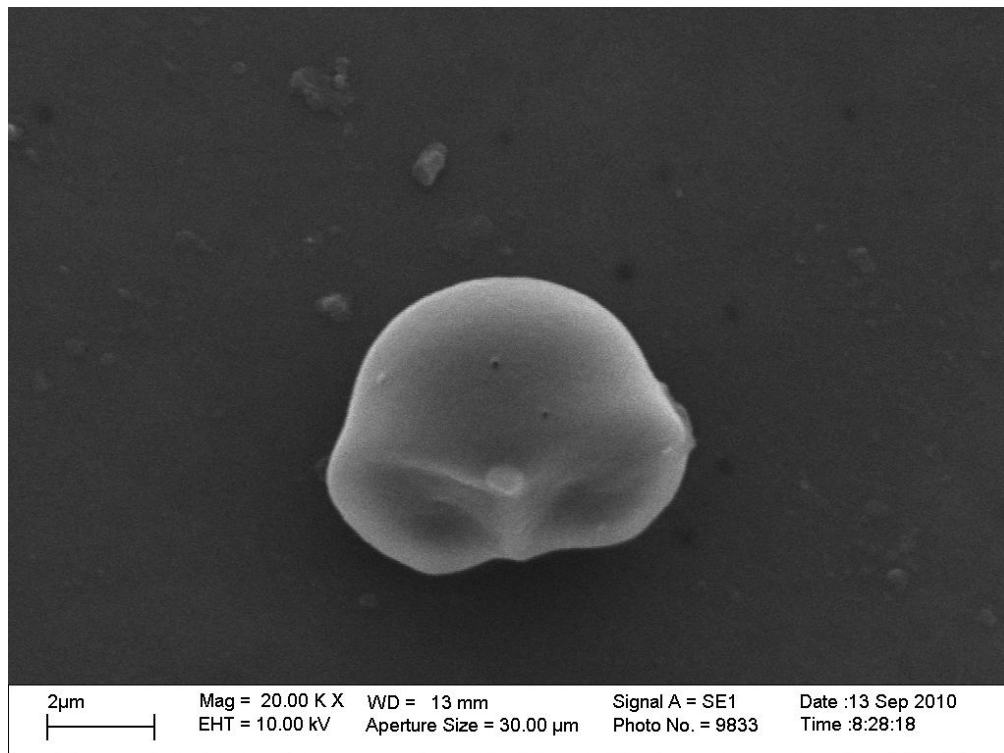


Figura 2: Micrografias obtidas através de MEV na resolução de 1000x do amido acetilado

As dimensões de diâmetro do amido nativo e modificado não mostraram diferenças significativas entre as médias do diâmetro menor e maior de acordo com resultados obtidos pela análise de microscopia óptica como ilustra a Figura 3. Comparando com outras fontes botânicas o amido nativo e modificado da semente de abacate, apresentou tamanho similar ao diâmetro maior médio da batata (39,50 μm) e diâmetro menor médio da araruta (22,05 μm).¹⁹

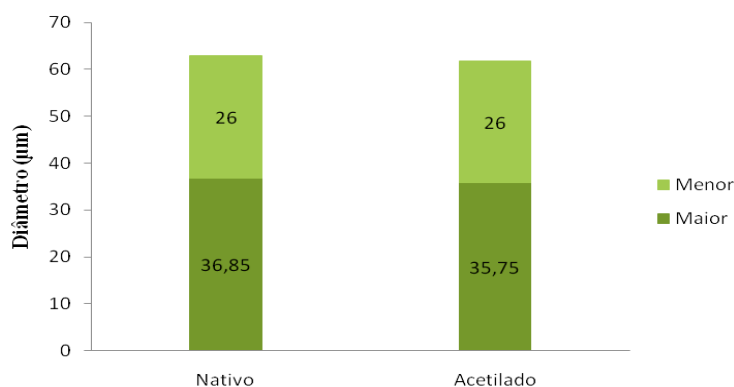


Figura 3: Tamanho dos grânulos de amido nativo e modificado da semente de abacate

Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi usada para determinar o tipo de cristalinidade, como também verificar se a modificação química alterou a cristalinidade do amido nativo. Os difratogramas de raios-X de todas as amostras são mostrados na Figura 4.

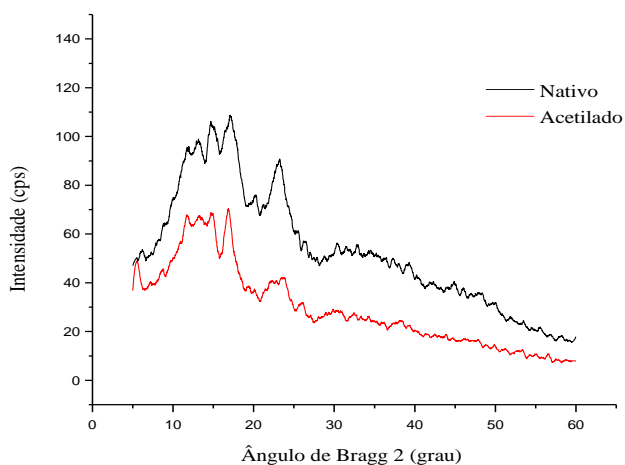


Figura 4: Difratograma de raios-X dos amidos de semente de abacate: nativo e modificado por acetilação

Os grânulos de amido, devido à sua cristalinidade, revelam na análise de difração em raios-X diferentes formas de empacotamento das duplas hélices de amilopectina, chamados cristais dos tipos A, B ou C.²⁰ O amido nativo apresentou difratograma de raios-X caracterizados do tipo C com três picos principais em torno dos ângulos de difração de 14,8; 17,2 e 23,1° a 2 θ . O tipo C é uma forma polimórfica, podendo ser considerada como uma mistura dos tipos A e B, e é típico de leguminosas e sementes.²¹

O amido acetilado apresentou três picos principais em torno dos ângulos de difração de 14,8; 16,9 e 23,7° a 2 θ . De acordo com os resultados pode-se observar que a modificação química não alterou a estrutura cristalina do grânulo de amido nativo. Este comportamento também foi observado por Mbougoung et al²² em seus estudos sobre amido nativo e modificado com anidrido acético em mandioca e batata.

Propriedades funcionais

Poder de intumescimento e solubilidade

Os dados referentes ao poder de intumescimento e solubilidade do amido nativo e modificado por acetilação da semente de abacate em função da temperatura estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1: Efeito da temperatura sobre poder de intumescimento e solubilidade do amido nativo e acetilado da semente de abacate cv. “Manteiga”

Amido	Temperaturas				
	55 °C	65 °C	75 °C	85 °C	95 °C
Poder de Intumescimento (g.g⁻¹)					
Nativo	0,930 ^a ±0,030	0,970 ^a ±0,020	8,320 ^a ±0,900	10,770 ^a ±0,640	10,940 ^a ±0,190
Acetilado	0,770 ^b ±0,010	0,860 ^b ±0,010	9,330 ^a ±0,530	10,360 ^a ±0,710	10,530 ^a ±0,670
Solubilidade (g.100 g⁻¹)					
Nativo	0,012 ^b ±0,001	0,037 ^b ±0,006	0,327 ^a ±0,021	0,447 ^a ±0,035	0,554 ^a ±0,180
Acetilado	0,037 ^a ±0,011	0,093 ^a ±0,006	0,030 ^a ±0,036	0,490 ^a ±0,010	0,517 ^a ±0,011

*Cada valor representa à média e desvio padrão da triplicata

*Diferença significativa entre as colunas - representada pelas letras minúsculas

Pode se observar pela Tabela 1 que o poder de intumescimento e a solubilidade aumentaram para todas as amostras de acordo com o aumento da temperatura. O amido nativo apresentou maior poder de intumescimento em temperaturas superiores a 75 °C, esta temperatura sugere o início da formação da pasta. Com relação ao amido acetilado, este não

diferiu estatisticamente do amido nativo a partir da temperatura de 75 °C, uma vez que não reduziu as limitações estruturais contra o inchaço nos grânulos.

O amido nativo apresentou poder de intumescimento de 0,97; 8,32 e 10,77 nas temperaturas de 65, 75 e 85 °C, respectivamente. Os valores encontrados foram inferiores aos relatados por Matsuguma²³ em amido de uma variedade de mandioca salsa que obteve 16,1; 21,4 e 56,9 nas mesmas temperaturas, respectivamente. Muccillo²⁴ estudando amido de pinhão nativo (*Araucaria brasiliense*) obteve 1,91; 3,84 e 11,08 nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C.

Gunaratne e Corke²⁵ quando estudaram o poder de inchamento do amido nativo e modificado por acetilação em trigo, batata e milho na temperatura de 85 °C observaram que o poder de intumescimento aumentou para todas as amostras estudadas. Segundo os autores ao enfraquecer as forças de ligação entre cadeias de amido, o grupo acetil evita a associação intercorrente e, conseqüentemente, aumenta a hidratação e poder de intumescimento dos grânulos de amido. Mirmoghtadaie, Kadivar e Shahedi¹⁸ em seus estudos sobre amido nativo de aveia e modificado com diferentes concentrações de anidrido acético também constataram o aumento do intumescimento na temperatura de 90 °C. Os resultados encontrados no presente estudo divergiram ao reportado pelos autores, uma vez que a modificação por acetilação não diferiu significativamente do amido nativo.

O inchamento do grânulo ocorre simultaneamente com a perda de birrefringência e precede a solubilização. A solubilidade dos amidos apresentou comportamento similar ao poder de intumescimento, como pode ser visto na Tabela 1, onde a solubilidade aumentou de acordo com a temperatura.

O amido nativo apresentou percentual de solubilidade de 0,012; 0,37; 0,327; 0,447 e 0,554 nas temperaturas de 55, 65, 75, 85 e 95 °C, respectivamente. Os valores encontrados no presente estudo foram inferiores aos relatados por Adebawale, Afolabi e Olu-Owolabi²⁶ em amido nativo de feijão espada nas temperaturas de 50, 60, 70, 80 e 90 °C, isso pode ser atribuído à diferença de fonte de amido. Segundo esse mesmo autor o amido acetilado de feijão espada não apresentou melhoria na solubilidade, uma vez que os valores encontrados foram inferiores ao amido nativo, já no presente estudo não houve diferença significativa entre o amido nativo e a modificação com anidrido acético a partir da temperatura de 75 °C. Choi et al²⁷ em seus estudos verificou a eficácia da modificação por acetilação em amido de

milho nativo, onde a solubilidade aumentou com a introdução do grupo acetil a medida que a temperatura foi elevada.

Viscosidade

A análise de viscosidade apresenta o perfil do comportamento dos géis de amido nativo e modificado da semente de abacate sob condições de aquecimento em solução aquosa com aumento da temperatura até 95 °C por um período, no presente estudo simulado num RVA, com posterior abaixamento da temperatura a 50 °C, simulando condições que ocorrem no preparo de alimentos.

Os resultados foram agrupados de acordo com os valores médios obtidos em análise RVA sendo apresentados na Tabela 2. Os dados mostram agrupamento feito com base no tempo de pico, temperatura da pasta, viscosidade mínima, viscosidade de pico, viscosidade final, quebra e tendência a retrogradação.

Tabela 2: Parâmetros principais da viscosidade do amido nativo e acetilado da semente de abacate por meio de curvas avaliadas pelo Analisador Rápido de Viscosidade

Parâmetros (RVU)	Nativo	Acetilado
Temperatura da pasta (°C)	80,22	79,25
Viscosidade de pico	284,34	321,92
Viscosidade mínima	163,34	205,92
Quebra (<i>Breakdown</i>)	121,00	116,00
Viscosidade final	467,42	509,50
Tendência a retrogradação (<i>Setback</i>)	304,08	303,58
Tempo de pico (min.)	5,00	4,67

A modificação por acetilação aumentou a viscosidade de pico do amido nativo. O valor encontrado no presente estudo foi inferior aos encontrados por Adebowale, Afolabi e

Olu-Owolabi²⁶ em amido acetilado de *Canavalia gladiata* (766 RVU) e superior aos reportados por Choi et al²⁷ em amido de milho acetilado (259,7 RVU).

A quebra de viscosidade permite avaliar a estabilidade do produto em altas temperaturas, sob agitação mecânica e está diretamente relacionada com o pico de viscosidade. A maior quebra de viscosidade foi observada no amido modificado por acetilação (116 RVU), embora tenha apresentado uma maior quebra de viscosidade com relação ao amido nativo os resultados obtidos no presente estudo foram inferiores aos reportados por Adebowale, Afolabi e Olu-Owolabi²⁶ e Choi et al²⁷ para esse tipo de modificação em amido de feijão espada (401 RVU) e de milho (128,3 RVU), respectivamente.

O amido modificado por acetilação apresentou uma menor tendência a retrogradação em relação ao amido nativo. Os valores encontrados para a tendência a retrogradação do amido nativo e acetilado foram superiores aos reportados por Rengsutthi e Charoenrein²⁸ em amido nativo de semente de jaca (148,21 RVU).

Claridade da pasta e tendência a retrogradação

O amido nativo apresentou uma pasta opaca com um valor de 2,2 % de transmitância, segundo Matsuguma²³ maiores teores de amilose no amido resultam em pastas mais opacas enquanto que teores menores propiciam pastas mais claras. De acordo com a Tabela 3 é possível observar que a transparência da pasta do amido nativo não foi consideravelmente alterada pela modificação por acetilação.

Tabela 3: Efeito do tempo de estocagem sob a transparência do gel dos amidos da semente de abacate nativo e acetilado

Amido	% Transmitância		
	Claridade da Pasta	Retrogradação	
		1° dia	7° dia
Nativo	2,20 ^a ±0,20	0,40 ^a ±0,00	0,20 ^a ±0,00
Acetilado	2,23 ^a ±0,06	0,70 ^a ±0,00	0,30 ^a ±0,00

*Cada valor representa à média e desvio padrão da triplicata

*Diferença significativa entre as colunas - representada pelas letras minúsculas

O estudo sobre o efeito do período de armazenamento sob a transparência do gel revelou que o amido nativo estocado durante sete dias sob refrigeração apresentou uma pequena redução na claridade de sua pasta, segundo Stahl et al²⁹ isso acontece porque durante a estocagem ocorre a retrogradação que torna as dispersões de amido opacas dando origem a um gel rígido. Comportamento semelhante teve o amido modificado por acetilação não apresentando diferença significativa com relação ao amido nativo.

Singh, Chawla e Singh³⁰ estudando o período de estocagem durante seis dias para amido nativo e acetilado, com níveis variáveis, na batata e no milho verificaram que a modificação promoveu melhoria na claridade da pasta em ambas as amostras e com o passar dos dias houve diminuição no percentual de transmitância, indicando a tendência a retrogradação, sendo que quanto menor a concentração do anidrido acético maior a tendência a retrogradação.

Capacidade de absorção em água e óleo

Os resultados expostos na Figura 5 mostram que a modificação por acetilação (68,08 g H₂O.100 g⁻¹ amido) reduziu a tendência do amido nativo (79,88 g H₂O.100 g⁻¹ amido) em absorver água, isso pode ter ocorrido devido a introdução do grupo acetil, pois este dificultou a penetração das moléculas de água para o interior do grânulo. Já para a capacidade de absorção em óleo, os dados revelaram que a tendência hidrofóbica do amido nativo (82,71 g óleo.100 g⁻¹ amido) melhorou após a modificação por acetilação (105,38 g óleo.100 g⁻¹ amido).

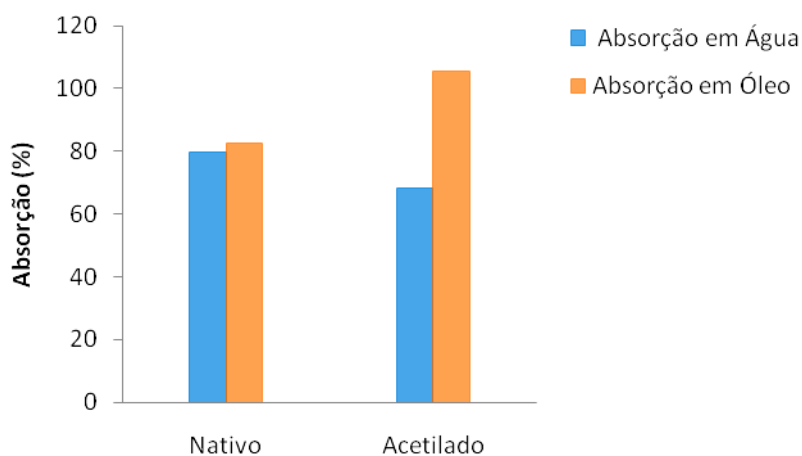


Figura 5: Capacidade de absorção de água e óleo em amido nativo e modificado da semente de abacate cv. “Manteiga”

Singh et al³¹ estudando amido nativo de milho e batata modificado com diferentes concentrações de anidrido acético, também verificaram a diminuição da capacidade de absorção de água pela modificação com relação ao amido nativo.

Os resultados apresentados no presente estudo referentes à absorção de água e óleo foram superiores aos encontrados por Lawal¹⁷. Para capacidade de água o autor encontrou 44 % (nativo) e 55 % (acetilado) e para capacidade de absorção em óleo os valores encontrados foram por volta de 25 % (nativo) e 65 % (acetilado) em seus estudos sobre amido de milho.

Estabilidade ao congelamento e descongelamento

A liberação de água das pastas de amido quando submetidas a ciclos de congelamento e descongelamento pode ser observada pelos dados da Tabela 4. Os valores são expressos em porcentagem de água liberada em relação à massa inicial da pasta.

Tabela 4: Sinérese das pastas de amido nativo e modificado da semente de abacate em quatro ciclos de congelamento e descongelamento

Amido	1 ciclo	2 ciclo	3 ciclo	4 ciclo
Nativo	7,05 ^b ±0,87	12,89 ^a ±1,34	2,06 ^a ±0,22	1,12 ^a ±0,85
Acetilado	51,03 ^a ±1,77	1,86 ^b ±0,31	1,48 ^a ±0,18	1,44 ^a ±0,25

*Cada valor representa à média e desvio padrão da triplicata

*Diferença significativa entre as colunas - representada pelas letras minúsculas

Os resultados mostram que para o amido nativo no primeiro ciclo a porcentagem de água liberada (7,05 %) foi inferior ao valor encontrado no amido modificado por acetilação (51,03 %). A partir do segundo ciclo os percentuais de água liberada pelo amido acetilado apresentou resultados bem abaixo do encontrado no primeiro ciclo, já para o amido nativo este continuou a liberar água. No terceiro e quarto ciclo houve uma redução do percentual de água liberada tanto para o amido nativo quanto para o amido modificado.

O amido nativo apresentou baixa liberação de água a partir do terceiro ciclo. Shirai et al³² estudando os amidos nativos de batata, batata doce, mandioquinha, mandioca, milho irregular e ceroso verificaram que as amostras apresentaram baixa estabilidade frente a ciclos

de congelamento e descongelamento uma vez que com o passar dos dias houve o aumento da liberação de água.

Segundo Sodhi e Singh³³ a modificação por acetilação reduz o processo de sinérese devido à presença de grupos acetil sobre as moléculas de amido, que são capazes de aumentar a capacidade de retenção de água em pasta de amido submetida a ciclos de congelamento e descongelamento, embora o primeiro ciclo apresente um resultado contraditório ao que reportam os autores, a partir do segundo ciclo a modificação mostrou-se eficaz diminuindo a água liberada das pastas de amido.

Análise térmica

Gelatinização

As propriedades térmicas das amostras de amido nativo e modificado, por exemplo, temperatura inicial (Ti), temperatura de pico endotérmico (Tp), temperatura final (Tf), faixa de gelatinização (Tf-Ti) e entalpia de gelatinização (ΔH), que representam a quantidade de energia térmica envolvida no processo de gelatinização, são apresentadas na Tabela 5. Esta revelou que a maioria das temperaturas correspondentes ao amido nativo não foram consideravelmente alteradas com a modificação por acetilação. Com relação ao valor de entalpia pode-se observar que houve um aumento da energia envolvida na gelatinização ($797,47 \text{ J.g}^{-1}$) do amido acetilado quando comparado ao amido nativo ($666,34 \text{ J.g}^{-1}$).

Tabela 5: Temperaturas e entalpia associadas com a gelatinização dos amidos nativo e acetilado da semente de abacate cv. “Manteiga”

Amido	Temperaturas (°C)				$\Delta H \text{ (J.g}^{-1}\text{)}$
	Ti	Tp	Tf	Tf-Ti	
Nativo	43,17	88,57	94,65	51,48	666,34
Acetilado	41,46	88,69	94,68	53,22	797,47

Ti = temperatura inicial; Tp = temperatura de pico; Tf = temperatura final; ΔH = entalpia de gelatinização.

A temperatura inicial para todas as amostras obtidas pela análise de DSC foi inferior aos valores encontrados para temperatura de pasta na análise de RVA. A mesma observação foi feita por Peroni³⁴, para amidos de mandioca e outras espécies vegetais, que apresentaram

temperaturas de pasta maiores do que as obtidas pelo DSC. De acordo com Bello-Pérez et al³⁵, a temperatura de pasta obtida pelo RVA apresenta-se mais elevada, devido à menor sensibilidade em detectar os primeiros acréscimos na viscosidade de pasta dos amidos, diferentemente da temperatura inicial de gelatinização, que é detectada quando os primeiros grânulos começam a se desorganizar, por isso os valores do DSC são mais precisos, enquanto os do RVA apresentam uma faixa de temperatura.

Choi et al²⁷ estudando amido nativo de milho obteve valores de 64,5; 70,7; 87,5 °C e 7,6 J.g⁻¹ referente a T_i , T_p , T_f e ΔH , respectivamente, os valores reportados pelos autores divergiram dos valores obtidos no presente estudo como mostra a Tabela 5, isso pode ser atribuído ao fato se tratar de diferentes fontes botânicas. Deetae et al³⁶ estudando amido nativo de arroz obteve valores de 71,64; 76,38; 83,50; 11,86 °C e 11,74 J.g⁻¹ para T_i , T_p , T_f , T_f-T_i e ΔH , respectivamente.

Mirmoghtadaie, Kadivar e Shahedi¹⁸ estudando amido de aveia modificado por acetilação e *cross-linking*, em níveis variados, constaram que os resultados obtidos para temperatura de pico modificado por acetilação com concentração de 8 % foi de 53,7 °C, valor inferior ao encontrado no amido nativo de aveia, já no presente estudo o amido acetilado não se diferenciou significativamente com relação ao amido nativo, isso pode ser porque foi utilizada uma maior concentração de anidrido acético.

Singh, Chawla e Singh³⁰ estudando o efeito de diferentes concentrações de anidrido acético em amido nativo de milho e batata verificou que à medida que a concentração do reagente foi aumentando a temperatura de pico diminuiu para ambas as amostras, exceto para a concentração de 2 % onde o amido acetilado (73,2 °C) não apresentou diferença estatística na temperatura de pico do amido nativo de milho (73,3 °C).

CONCLUSÃO

O amido nativo e o modificado apresentaram semelhanças com a araruta e a batata com relação à forma e tamanho dos grânulos. Em termos de cristalinidade apresentaram resultados similares as leguminosas e sementes. A introdução de grupos funcionais nos grânulos de amido de semente de abacate, cv. “Manteiga” não promoveu melhoria nas características reológicas do grânulo podendo ser aplicado na confecção de pudins e sobremesas prontas, na indústria de balas e caramelos e produtos congelados.

REFERÊNCIAS

1. Marcon, M.J.A.; Avancini, S.R.P.; Amante, E.R. *Propriedades Químicas e Tecnológicas do Amido de Mandioca e do Polvilho Azedo*. Florianópolis: UFSC, 2007, 101p
2. Cereda, M. P. et al. *Propriedades gerais do amido*. São Paulo, Fundação Cargill, 2001, 221 p. (Série: Culturas de tuberosas amiláceas Latino-americanas, v. 1).
3. Vatanasuchart, N. et al. Molecular properties of cassava starch modified with different UV irradiations to enhance baking expansion. *Carbohydrate Polymers*, **2005**, v. 61, n. 1, p. 80-87.
4. Tesch, S et al. Stabilization of emulsions by OSA starches. *Journal of Food Engineering*, **2002**, 54,167–174.
5. Singh, J.; Kaur, L.; Mccarthy, O. J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications – A review. *Food Hydrocolloids*, **2007**, 21, 1–22.
6. Loos, P.J; Hood, L.F ; Graham, H.D. Isolation and Characterization of Starch from Breadfruit. *Cereal Chemistry*; **1981**, 54, 282-286.
7. Sathe, S. K., Salunkhe, D. K. Isolation, partialcharacterisation and modification of the great Northern Bean (*Phaseolus vulgaris* L.) starch, *J. Food, Science*, **1981**, v. 46, p. 617-621.
8. Smith, R. J. Characterisation and analysis of starches. In R. L. Whistler & E. F. Paschall (Eds.), *Starch: Chemistry and technology* (pp. 620–625). New York: Academic Press, **1967**.
9. Lawal, O. S.; Adebowale, K. O. Physicochemical characteristics and thermal properties of chemically modified Jack bean (*Canavalia ensiformis*) starch. *Carbohydrate Polymers*, **2005**, vol. 60, p. 331-341.
10. Yonemoto, P.G.; Calori-domingues, M.A.; Franco, C.M.L. Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo. *Ciência e tecnologia de alimentos*, **2007**, v. 27, n. 4, p. 761-771.
11. Leach, H.W.; Mccowen, L.D.; Schoch, T.J. Structure of starch granule. I Swelling and solubility patterns of various starches. *Cereal Chemistry*, **1959**, v. 36, n.6, p.534-544.
12. Beuchat, L.R. Functional and electrophoretic characteristics of succinylated peanut flour protein. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1977**, v.25, p.258-261.
13. White, P. J.; Abbas, I.R.; Johnson, L.A. Freeze-thaw stability and refrigerated-storage retrogradation of starches. *Starch*, **1989**, 41, 176-181.
14. Craig, S.A.S.; Maningat, C.C.; Seib, P.A.; Hosney, R.C. Starch Paste Clarity. *Cereal Chemistry*, **1989**, v. 66, n. 3, p. 173-182.
15. International association for cereal science and technology. *Rapid pasting method using the newport rapid visco analyser*. Vienna, 1995, 10p. (Standard N° 162).
16. Silva, F. de A.S.; Azevedo, C.A.V. de. A new version of The Assistat – Statistical Assistance Software. In: WORLD CONGRESS ON COMPUTERS IN AGRICULTURE, 4, 2008. Versão 7.5, Orlando – FL – USA. *Anais...* Orlando: American Society of Agricultural Engineers, p. 393 – 396, 2008.

17. Lawal, O. S. Succinil and acetyl starch derivatives of a hybrid maize: physicochemical characteristics and retrogradation properties monitored by differential scanning calorimetry, *Carbohydrate Research*, **2004**, v.339, p.2673-2682.
18. Mirmoghtadaie, L.; Kadivar, M.; Shahedi, M. Effects of *cross-linking* and acetylation on oat starch properties, *Food Chemistry*, **2009**, 116, 709–713.
19. Leonel, M. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas, *Ciênc. Tecnol. Aliment*, **2007**, 27(3): 579-588.
20. Cheetham, N. W. H.; Tao, L. Solid state NMR studies on the structural and conformational properties of natural maize starches. *Carbohydrate Polymers*, **1998**, 36(4), 277–284.
21. Van Soest, J. J. G.; Hulleman, S. H. D.; DE Wit, D.; Vliegthart, J. F. G. Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, **1996**, 5, 11–22.
22. Mbougoung, P. D.; Tenin, D.; Scher, J.; Tchiégang, C. Influence of acetylation on physicochemical, functional and thermal properties of potato and cassava starches. *Journal of Food Engineering*, **2011**.
23. Matsuguma, L. S. *Dissertação de mestrado*. Caracterização do Amido de mandioca Salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) Nativo e Modificado por Oxidação, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.
24. Muccillo, R. C. S.T. *Tese de doutorado*. Caracterização e avaliação de amido nativo e modificado de pinhão mediante provas funcionais e térmicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
25. Gunaratne, A., Corke, H. Functional properties of hydroxypropylated cross linked, and hydroxypropylated cross linked tuber and root starches. *Cereal Chemistry*, **2007**, 84, 30–37.
26. Adebowale, K. O.; Afolabi, T. A.; Olu-owolabi, B. I. Functional, physicochemical and retrogradation properties of sword bean (*Canavalia gladiata*) acetylated and oxidized starches, *Carbohydrate Polymers*, **2006**, 65, 93–101.
27. Choi, H. S.; Kimb, H. S.; Park, C. S.; Kima, B.Y.; Baik, M.Y. Ultra high pressure (UHP)-assisted acetylation of corn starch, *Carbohydrate Polymers*, **2009**, 78, 862–868.
28. Rengsutthi, K.; Charoenrein, S. Physico-chemical properties of jackfruit seed starch (*Artocarpus heterophyllus*) and its application as a thickener and stabilizer in chilli sauce, *Food Science and Technology*, **2011**, 44, 1309-1313.
29. Stahl, J.A.; Lobato, L.P.; Bochi, V.C.; Kubota, E.H.; Gutkoski, L.C.; Emanuelli, T. Physicochemical properties of pinhão (*Araucária angustifolia*) starch phosphates. *Food science and technology*, **2007**, n.40, p. 1206-1214.
30. Singh, N.; Chawla, D.; Singh, J. Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch. *Food Chemistry*, **2004**, 86, 601–608.
31. Singh, N.; Kaur, M.; Sandhu, K.S.; Guraya, H.S. Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties of starches from some indian black gram (*Phaseolus mungo* L.) Cultivars. *Starch/stärke*, **2004**, v.56, n.11, p.535-544.

32. Shirai, M. A.; Haas, A.; Ferreira, G. F.; Matsuguma, L. S.; Franco, C. M. L.; Demiate, I. M. Características físico-químicas e utilização em alimentos de amidos modificados por tratamento oxidativo. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, **2007**, V. 27, n. 2, p.239-247.
33. Sodhi, N. S.; Singh, N. Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars, *Journal of Food Engineering*, **2005**, 70, 117–127.
34. Peroni, F.H.G. *Dissertação de mestrado*. Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2003.
35. Bello-pérez, L. A.; Colonia, P.; Roger, P.; Parees-lópez, O. Lase light scattering of high amylose and high amylopectin materials in aqueous solution, effect of storage time. *Carbohydrate Polymers*, **1998**, v. 37, I. 4, p. 383-394.
36. Deetae, P.; Shobsngob, S.; Varnyanond, W.; Chinachoti, P.; Naivikul, O.; Varavinit, S. Preparation, pasting properties and freeze–thaw stability of dual modified crosslink-phosphorylated rice starch. *Carbohydrate Polymers*, **2008**, 73, 351–358.

4.2 ARTIGO 2

(Artigo elaborado para ser submetido à Revista Internacional "Food Chemistry")

Efeito da modificação química por reação de *cross-linking* nas propriedades do amido de semente de *Persea americana* Mill

Izis Rafaela Alves Silva¹; Fabíola Samara Medeiros de Albuquerque¹ e Vicente Queiroga Neto²

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Tecnologia, Campus I, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB.

² Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Saúde e Tecnologia Rural/Unidade Acadêmica de Ciências Biológicas, Patos -PB.

RESUMO

Nos últimos anos houve um aumento expressivo na procura por amidos com propriedades específicas, levando à modificação dos mesmos a fim de obter propriedades ideais para sua aplicação. O objetivo deste trabalho foi obter informações a respeito das propriedades do amido da semente de abacate cv. "Manteiga" e submetê-lo à modificação química por *cross-linking*, a fim de oferecer características reológicas aplicáveis na obtenção de produtos alimentares. O amido nativo apresentou teor de amido de 74,47 % na análise físico-química e rendimento para o processo de extração utilizado de 11,36 %. O grau de substituição (GS) do amido nativo por *cross-linking* foi de 0,006. Os grânulos de amido nativo e modificado apresentaram formato oval e circular, suas dimensões variam de 26 a 26,34 µm para o diâmetro menor e de 35,75 a 36,85 µm para o diâmetro maior. O padrão de cristalinidade mostrado por difratometria de raios-X foi do tipo C. O amido modificado por *cross-linking* mostrou melhora nas características reológicas dos grânulos do amido nativo podendo ser aplicado em alimentos para bebês, semi-pronto para ser levado ao forno de microondas, produtos esterilizados, doces e alimentos congelados.

Palavras-chave: amido, modificação e características reológicas.

1 Introdução

O Brasil é um grande produtor de frutas tropicais, dentre elas o abacate (*Persea americana* Mill). O fruto é fonte de vitaminas, fibras e lipídeos (TANGO, TURATTI, 1992). Pode ser utilizado tanto na forma "in natura" como manufaturado. A polpa de abacate, por

apresentar elevado teor de lipídeo, dependendo do cultivar, pode ser uma opção para a indústria de óleo, porém durante a sua extração é gerada uma biomassa formada por casca e semente (CANTO, SANTOS, TRAVAGLINI, 1980). De acordo com Tango e colaboradores (2004) dependendo do tipo de abacate, existe uma variação de amido em sua semente com percentuais entre 7,8 e 29,3 %, tendo 20,1 % como média geral. Com isso a semente de abacate pode ser usada como uma nova fonte de amido, além de ser uma solução para o aproveitamento de biomassas geradas por indústrias de processamento de frutas.

O amido é um polímero natural composto, basicamente, pelos polissacarídeos amilose e amilopectina. É o principal carboidrato de reserva das plantas e constitui fonte de energia essencial para muitos organismos, especialmente humanos (MARCON, AVANCINI, AMANTE, 2007). É de grande importância para a tecnologia de alimentos devido às propriedades funcionais que apresenta como poder de inchamento e solubilidade, capacidade de absorção de água e óleo, capacidade de formar gel, entre outros (CEREDA et al, 2001).

Apesar de possuir características notáveis o amido nativo apresenta algumas limitações como à faixa estreita de viscosidade, retrogradação em baixa temperatura e textura indesejável, por esse motivo faz-se necessário a busca de alternativas para suprir estas limitações (VATANASUCHART et al, 2005). Uma delas seria a realização de modificações no amido nativo, a fim de atender a demanda das propriedades peculiares dos produtos alimentícios. Dessa forma, amidos de diferentes fontes seriam submetidos a modificações pelas vias química, física, enzimática ou combinação de diferentes vias, tendo suas propriedades nativas tecnologicamente melhoradas (TESCH et al, 2002).

Dentre os tipos de modificação tem-se a modificação química por reação de *cross-linking*. Este processo resulta da ação de reagentes bi ou poli-funcionais, capazes de reagir com mais de um grupo hidroxila, formando ligações cruzadas, proporciona o controle da textura, tolerância ao aquecimento, acidez e agitação mecânica (CHATAKANONDA, VARAVINIT, CHINACHOTI, 2000).

Baseado nessas informações, este trabalho teve como objetivo agregar valor à semente de abacate cv. “Manteiga” como fonte amilácea, bem como estudar o comportamento do seu amido nativo e submetê-lo a modificação química por *cross-linking*, a fim de analisar a eficiência desta modificação através das características reológicas.

2 Material e métodos

2.1 Materiais

Os frutos de abacate (*Persea americana* Mill) cv. “Manteiga” foram adquiridos no Mercado Produtor do município de Juazeiro, BA, Brasil. As frutas foram selecionadas de acordo com o estágio de maturação e similaridade na cor das cascas.

2.2 Extração do amido e rendimento do método de extração em amido

O extrato amiláceo da semente de abacate cv. “Manteiga” foi obtida de acordo com adaptações feitas no método descrito por Loos, Hood e Grahan (1981). O rendimento do amido da semente de abacate cv. “Manteiga” após a extração foi calculado baseado na divisão da massa do amido seco após extração sob a massa da semente sem casca vezes cem.

2.2.1 Composição centesimal do amido

A composição centesimal do amido nativo (Amido, umidade, proteínas, lipídeos e cinzas) foi feita de acordo com os métodos descritos pelas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2005).

2.3 Modificação do amido

2.3.1 Cross-linking e determinação do grau de substituição

A modificação do amido por *cross-linking* foi realizada de acordo como o método descrito por Woo (1999). A determinação do grau de substituição foi de acordo com a técnica descrita por Ranganna (1991) para fósforo e o grau de substituição foi calculado de acordo com Smith e Caruso (1964).

2.4 Estrutura dos grânulos

2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foi preparada uma dispersão de aproximadamente 2 g.100 mL⁻¹ do amido nativo e modificado em álcool isopropílico, sendo algumas gotas dessa dispersão colocadas sobre uma fita adesiva colada à base de um suporte metálico. Após a evaporação do solvente, o material seco foi recoberto com ouro (sputtering) e em seguida a amostra foi analisada num microscópio eletrônico de varredura digital, modelo LEO-1430.

2.4.2 Microscopia óptica (MO)

O tamanho e a forma dos grânulos de amido nativo e modificado foram definidos por microscopia óptica de acordo o método descrito Yonemoto; Calori-Domingues e Franco (2007).

2.4.3 Difração de raios-X (DRX)

O difratograma de difração de raios-X foi obtido a partir de amido na forma de pó contendo cerca de 11 % de umidade. O intervalo dos ângulos 2θ variou de 4 a 60° em um Difratograma de raios-X = D 5000 (Marca: Siemens), a uma velocidade de $1,2^\circ$ por minuto operando com potência de 40 kV por 20 mA.

2.5 Propriedades funcionais

O poder de intumescimento e a solubilidade dos amidos foram realizados segundo o método descrito por Leach; Mccowen; Schoch (1959). O método de Beuchat (1977) foi usado para determinar a capacidade de absorção da água e do óleo do amido nativo e modificado. A avaliação da estabilidade do gel de amido em quatro ciclos de congelamento e descongelamento foi realizada através do método de White et al (1989).

A claridade de pasta foi determinada como descrito por Craig et al (1989). A viscosidade foi determinada por Analisador Rápido de Viscosidade RVA-4 (INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR CEREAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, 1995). E os parâmetros de gelatinização do amido foram determinados de acordo com Lawal e Adebowale (2005).

2.6 Análises estatísticas

A análise estatística para comparação dos resultados expressos em médias \pm erro padrão de médias foi realizada utilizando ANOVA e teste de Tukey ao nível de 5 %. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o programa Estatístico Assistat versão 7.6 (SILVA e AZEVEDO, 2008).

3 Resultados e discussão

3.1 Composição centesimal e rendimento do processo de extração

Os resultados da análise de composição centesimal do amido nativo da semente de abacate cv. “Manteiga” juntamente com o rendimento do seu processo de extração encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1: Composição centesimal do amido nativo e rendimento do processo de extração

Componentes	g.100 g ⁻¹
Amido	74,47±0,070
Umidade	4,57±0,300
Proteínas	0,52±0,120
Lipídeos	0,38±0,070
Cinzas	0,19±0,005
Outros Carboidratos *	24,44
Rendimento	11,36

* Calculado por diferença

É possível observar que o teor de amido encontrado (74,47 g.100 g⁻¹) foi similar ao reportado por Henríquez et al (2008) em amido de semente de pinhão (77,17 g.100 g⁻¹). Porém quando comparado com fontes convencionais o teor obtido foi inferior aos valores relatados McCleary et al (2006) em amido de milho normal (95,4 g.100 g⁻¹), amido de milho com alta amilose (93,4 g.100 g⁻¹) e fécula de batata (92,2 g.100 g⁻¹). Isto pode ser explicado devido ao percentual de amido retirado da fonte botânica depender das características da espécie estudada, do método de extração e do tipo de reagente utilizado durante o processo.

A umidade do amido nativo da semente abacate (4,57 g.100 g⁻¹) foi menor em relação a encontrada por Rengsutthi e Charoenrein (2011) em amido de semente de jaca (9,59 g.100 g⁻¹) e amido de milho (11,74 g.100 g⁻¹). Cabe ressaltar também que a umidade encontrada no amido nativo foi inferior a 14 %, valor que a legislação brasileira (BRASIL, 2005) estabelece como limite para uma boa conservação.

Com relação aos percentuais encontrados para as proteínas (0,52 g.100 g⁻¹), lipídeos (0,38 g.100 g⁻¹) e cinzas (0,19 g.100 g⁻¹), estes apresentaram baixos teores revelando a facilidade com que o amido pode ser extraído e purificado. Conforme Peroni (2003) a pureza

do amido é um importante indicativo de sua qualidade, facilitando as aplicações industriais. É importante que a matéria-prima apresente baixa quantidade desses constituintes e um alto teor de amido (FRANCO et al, 2001). Em estudos feitos por Henríquez et al (2008) em amido nativo de semente de pinhão os valores encontrados para proteína ($0,94 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$) foram superiores aos obtidos no presente estudo. Já para os teores de lipídeos e cinzas pode se observar de acordo com Rengsutthi e Charoenrein (2011) que os lipídeos encontrados em amido de milho ($0,02 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$) foram inferiores e as cinzas encontradas na fécula de batata ($0,27 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$) superiores como mostra a Tabela 1. As cinzas encontradas no presente estudo estão de acordo com o que preconiza a legislação brasileira (BRASIL, 1978), que estabelece limite máximo de 0,5 % de cinzas.

A extração do amido da semente de abacate apresentou rendimento de $11,36 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ este valor se encontra na faixa de rendimento em amido das tuberosas araruta ($8-16 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$) e mandioquinha salsa ($5-23 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$), porém é inferior ao encontrado na batata inglesa ($18 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$), mandioca ($22-27 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$) e inhame ($18-23 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$) (FRANCO et al, 2002). Os diferentes valores para o rendimento em amido são devido ao método de extração utilizado ou a facilidade da extração do amido, que está relacionada principalmente com a distribuição, o tamanho e a densidade do grânulo. Assim, quanto menor o grânulo, mais demorada e difícil será sua dencantação (HOOVER, 2001).

3.2 Modificação do amido

3.2.1 Grau de modificação

A modificação por *cross-linking* incorporou ao amido nativo uma quantidade de fósforo equivalente a 0,012 % e conseqüentemente um grau de substituição de $0,0006 \pm 0$. Os valores encontrados estão de acordo com o que preconiza o Codex Alimentarius para amido modificado com uma mistura de trimetafosfato de sódio e tripolifosfato de sódio (limite de 0,4 % de fósforo).

3.3 Estrutura dos grânulos

3.3.1 Forma e tamanho

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para investigar a morfologia dos grânulos de amido nativo bem como o efeito da introdução de ligações cruzadas. A modificação química não alterou a forma do grânulo apresentando formas geométricas

similares ao amido nativo, destacando uma pequena quantidade de grânulos circulares e um predomínio do formato oval. Leonel (2007) encontrou esse formato em amido nativo de *Maranta arundinacea*.

O amido nativo apresentou uma superfície lisa e sem ranhuras como ilustra a Figura 1. Com relação a modificação química pela reação de *cross-linking*, esta não causou danos significativos a superfície do grânulo, uma vez que não apresentou bruscas deformações como se observar na Figura 2. Este fato pode estar relacionado ao baixo grau de modificação obtido para o reagente utilizado. O efeito da modificação química na superfície do grânulo terá influências nas propriedades físico-química e funcionais.

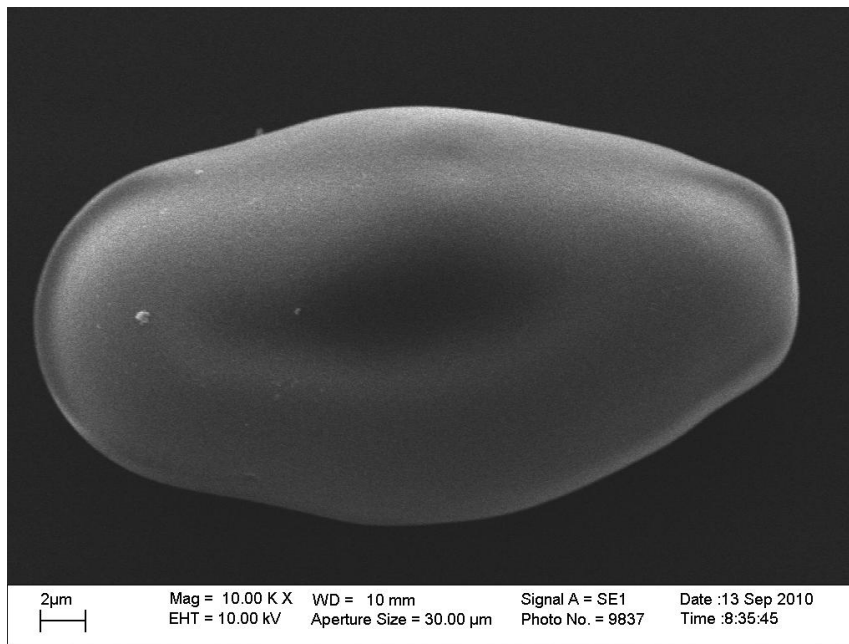


Figura 1: Micrografias obtidas através de MEV na resolução de 1000x do amido nativo

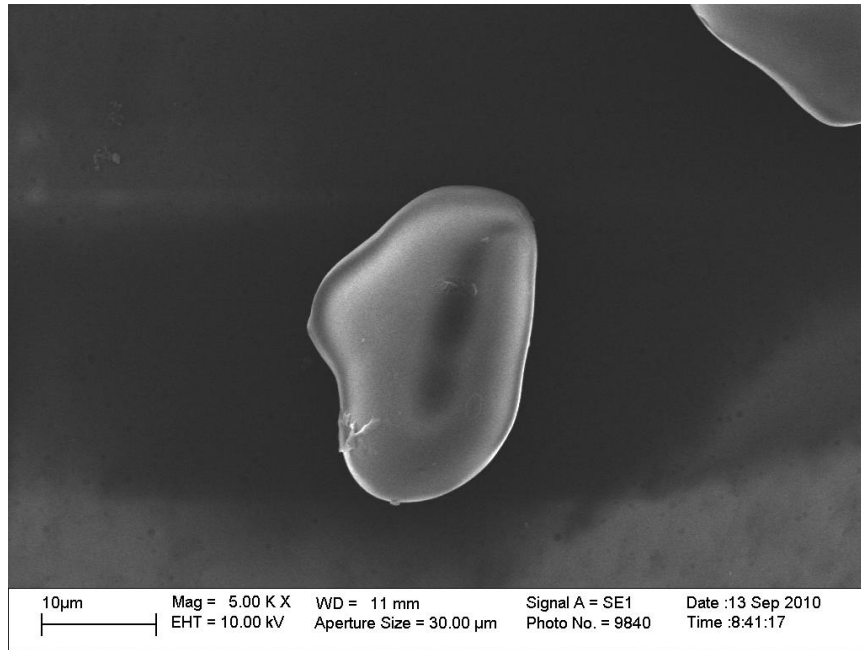


Figura 2: Micrografias obtidas através de MEV na resolução de 1000x do amido modificado por *cross-linking*

As dimensões de diâmetro do amido nativo e modificado não mostraram diferenças significativas entre as médias do diâmetro menor e maior de acordo com resultados obtidos pela análise de microscopia óptica como ilustra a Figura 3. Comparando com outras fontes botânicas o amido nativo e modificado da semente de abacate, apresentou tamanho similar ao diâmetro maior médio da batata (39,50 μm) e diâmetro menor médio da araruta (22,05 μm) (LEONEL, 2007).

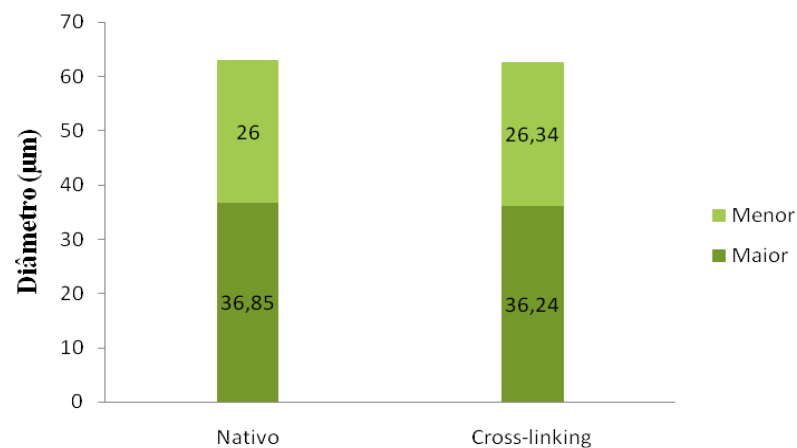


Figura 3: Tamanho dos grânulos de amido nativo e modificado da semente de abacate

3.3.2 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi usada para determinar o tipo de cristalinidade, como também verificar se a modificação química alterou a cristalinidade do amido nativo. Os difratogramas de raios-X de todas as amostras são mostrados na Figura 4.

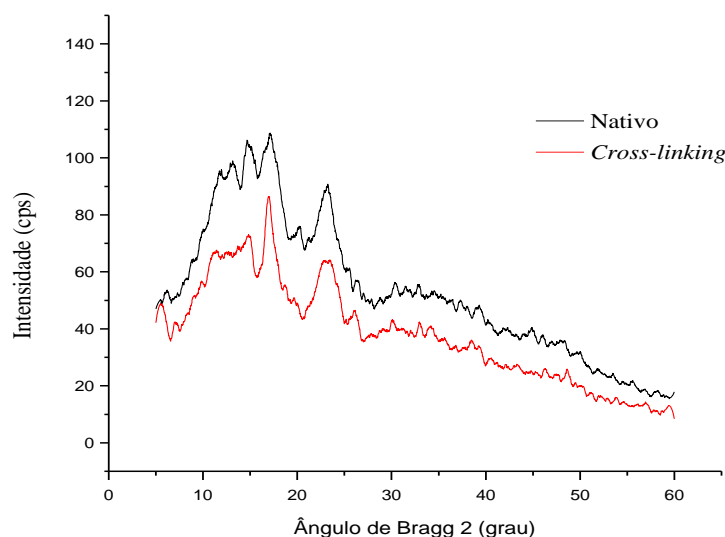


Figura 4: Difratograma de raios-X dos amidos da semente de abacate: nativo e modificado por *cross-linking*

Os grânulos de amido, devido à sua cristalinidade, revelam na análise de difração em raios-X diferentes formas de empacotamento das duplas hélices de amilopectina, chamados cristais dos tipos A, B ou C (CHEETHAM e TAO, 1998). O amido nativo apresentou difratograma de raios-X caracterizados do tipo C com três picos principais em torno dos ângulos de difração de 14,8; 17,2 e 23,1° a 2θ . O tipo C é uma forma polimórfica, podendo ser considerada como uma mistura dos tipos A e B, e é típico de leguminosas e sementes (VAN SOEST et al, 1996).

O amido modificado por *cross-linking* apresentou três picos principais em torno dos ângulos de difração de 14,8; 16,9 e 23,3° a 2θ . De acordo com os resultados pode-se observar que a modificação química não alterou a estrutura cristalina do grânulo de amido nativo.

3.4 Propriedades funcionais

3.4.1 Poder de intumescimento e solubilidade

Os dados referentes ao poder de intumescimento e solubilidade do amido nativo e modificado por *cross-linking* da semente de abacate em função da temperatura estão expostos na Tabela 2.

Tabela 2: Efeito da temperatura sobre poder de intumescimento e solubilidade do amido nativo e *cross-linking* da semente de abacate cv. “Manteiga”

Amido	Temperaturas				
	55 °C	65 °C	75 °C	85 °C	95 °C
Poder de Intumescimento (g.g⁻¹)					
Nativo	0,930 ^a ±0,030	0,970 ^a ±0,020	8,320 ^a ±0,900	10,770 ^a ±0,640	10,940 ^a ±0,190
<i>Cross-linking</i>	0,840 ^b ±0,008	0,860 ^b ±0,007	0,860 ^b ±0,010	0,870 ^b ±0,010	0,890 ^b ±0,010
Solubilidade (g.100 g⁻¹)					
Nativo	0,012 ^b ±0,001	0,037 ^b ±0,006	0,327 ^a ±0,021	0,447 ^a ±0,035	0,554 ^a ±0,180
<i>Cross-linking</i>	0,044 ^a ±0,006	0,070 ^a ±0,010	0,074 ^b ±0,006	0,080 ^b ±0,000	0,090 ^b ±0,000

*Cada valor representa à média e desvio padrão da triplicata

*Diferença significativa entre as colunas - representada pelas letras minúsculas

Pode-se observar na Tabela 2 que o poder de intumescimento e a solubilidade aumentaram para todas as amostras de acordo com o aumento da temperatura. O amido nativo apresentou maior poder de intumescimento em temperaturas superiores a 75 °C, esta temperatura sugere o início da formação da pasta. Com relação ao amido modificado por *cross-linking*, o inchamento se manteve praticamente constante com o aumento da temperatura, isso acontece porque para esse tipo de modificação o poder de intumescimento é limitado devido à presença de fortes ligações entre as moléculas de amido.

O poder de intumescimento geralmente é influenciado pela força de ligação entre as moléculas e pela estrutura molecular da amilopectina. Baixo intumescimento pode ser atribuído à presença de vários cristais formados pela associação de longas cadeias de amilopectina. Maior cristalinidade implica em maior estabilidade granular o que consequentemente reduz a capacidade de inchamento do grânulo (SINGH et al, 2004). Amidos ricos em amilose mostram inchamento e solubilidade restritos, mesmo após período prolongado de aquecimento (CEREDA et al, 2002).

O amido nativo apresentou poder de intumescimento de 0,97; 8,32 e 10,77 nas temperaturas de 65, 75 e 85 °C, respectivamente. Os valores encontrados foram inferiores aos relatados por Matsuguma (2006) em amido de uma variedade de mandioca salsa que obteve 16,1; 21,4 e 56,9 nas mesmas temperaturas, respectivamente. Muccillo (2009) estudando amido de pinhão nativo (*Araucaria brasiliense*) obteve 1,91; 3,84 e 11,08 nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C.

Os dados revelaram que a modificação por *cross-linking* reduziu a capacidade de intumescimento do amido nativo. Mirmoghtadaie, Kadivar e Shahedi (2009) estudando amido de aveia nativo e modificado por *cross-linking* em diferentes concentrações observaram o mesmo comportamento, assim como Carmona-Garcia et al (2009) utilizando a mesma modificação nas temperaturas de 80 e 90 °C em amido nativo de banana. Os resultados confirmaram que a introdução de grupos de fosfato em amido reforça as ligações de hidrogênio nas moléculas do grânulo, assim a gelatinização é realizada a uma temperatura superior.

O inchamento do grânulo ocorre simultaneamente com a perda de birrefringência e precede a solubilização. A solubilidade dos amidos apresentou comportamento similar ao poder de intumescimento, como pode ser visto na Tabela 2, onde a solubilidade aumentou de acordo com a temperatura.

O amido nativo apresentou percentual de solubilidade de 0,012; 0,037; 0,327; 0,447 e 0,554 nas temperaturas de 55, 65, 75, 85 e 95 °C, respectivamente. Os valores encontrados no presente estudo foram inferiores aos relatados por Adebawale, Afolabi e Olu-Owolabi (2006) em amido nativo de feijão espada nas temperaturas de 50, 60, 70, 80 e 90 °C, isso pode ser atribuído à diferença de fonte de amido.

Os amidos com ligações cruzadas incham menos e são menos solúveis que o mesmo amido não modificado, este comportamento é atribuído provavelmente ao intercruzamento (HOSENEY, 1986), no presente estudo pode se observar tal processo. Carmona-Garcia et al (2009) estudando amido modificado por *cross-linking* em banana verificou que a modificação diminuiu a solubilidade do grânulo nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C com relação ao amido nativo.

3.4.2 Viscosidade

Os resultados dos parâmetros da viscosidade do amido nativo e modificado foram agrupados de acordo com os valores médios obtidos em análise RVA sendo apresentados na Tabela 3. Os dados mostram agrupamento feito com base no tempo de pico, temperatura da pasta, viscosidade mínima, viscosidade de pico, viscosidade final, quebra e tendência a retrogradação.

Tabela 3: Parâmetros principais da viscosidade do amido nativo e *cross-linking* da semente de abacate por meio de curvas avaliadas pelo Analisador Rápido de Viscosidade

Parâmetros (RVU)	Nativo	<i>Cross-linking</i>
Temperatura da pasta (°C)	80,22	95,20
Viscosidade de pico	284,34	10,08
Viscosidade mínima	163,34	4,25
Quebra (<i>Breakdown</i>)	121	5,83
Viscosidade final	467,42	4,25
Tendência a retrogradação (<i>Setback</i>)	304,08	0
Tempo de pico (min.)	5	6,60

A modificação por *cross-linking* apresentou maior temperatura de pasta e reduziu a viscosidade de pico em relação ao amido nativo, o que pode ser explicado pela formação de ligações cruzadas, que são capazes de diminuir a viscosidade e aumentar a temperatura de gelatinização.

A quebra de viscosidade permite avaliar a estabilidade do produto em altas temperaturas, sob agitação mecânica e está diretamente relacionada com o pico de viscosidade. A modificação por *cross-linking* mostrou-se estável frente ao aquecimento, apresentando quebra reduzida quando comparada com o nativo, que mostrou elevado pico de viscosidade. Segundo Singh et al (2003) os amidos que são capazes de inchar a um alto grau

também são menos resistentes à quebra no cozimento exibindo, conseqüentemente, diminuição significativa na viscosidade depois de atingir o valor máximo.

O amido modificado por *cross-linking* apresentou uma menor tendência a retrogradação em relação ao amido nativo, pois este não obteve tendência a retrogradação.

3.4.3 Claridade da pasta e tendência a retrogradação

O amido nativo apresentou uma pasta opaca com um valor de 2,2 % de transmitância, segundo Matsuguma (2006) maiores teores de amilose no amido resultam em pastas mais opacas enquanto que teores menores propiciam pastas mais claras. De acordo com a Tabela 4 é possível observar que a transparência da pasta do amido nativo alterada pela modificação por *cross-linking* apresentando uma pasta moderadamente transparente.

Tabela 4: Efeito do tempo de estocagem sob a transparência do gel dos amidos da semente de abacate nativo e modificado por *cross-linking*

Amido	% Transmitância		
	Claridade da Pasta	Retrogradação	
		1° dia	7° dia
Nativo	2,20 ^b ±0,20	0,40 ^b ±0,00	0,20 ^b ±0,00
<i>Cross-linking</i>	42,25 ^a ±4,15	43,50 ^a ±5,51	47,30 ^a ±4,67

*Cada valor representa à média e desvio padrão da triplicata

*Diferença significativa entre as colunas - representada pelas letras minúsculas

O estudo sobre o efeito do período de armazenamento sob a transparência do gel revelou que o amido nativo estocado durante sete dias sob refrigeração apresentou uma pequena redução na claridade de sua pasta, segundo Stahl et al (2007) isso acontece porque durante a estocagem ocorre a retrogradação que torna as dispersões de amido opacas dando origem a um gel rígido.

A modificação por *cross-linking* com o passar dos dias a pasta obtida foi ficando mais translúcida, desta forma pode-se deduzir que as ligações de hidrogênio formadas pelo intercruzamento impedem as cadeias de amilose de se reorganizarem, ou seja, de retrogradarem, permitindo uma maior passagem de luz e confirmando que o amido modificado por *cross-linking* é mais resistente para retrogradação do que o amido nativo.

3.4.4 Capacidade de absorção em água e óleo

Os resultados expostos na Figura 5 mostram que a modificação por *cross-linking* (70,48 g H₂O.100 g⁻¹ amido) reduziu a tendência do amido nativo (79,88 g H₂O.100 g⁻¹ amido) em absorver água, isso pode ter ocorrido devido a interação entre a ligação de hidrogênio e as moléculas do amido que se tornaram mais numerosas e mais fortes, desta forma reduziu as superfícies disponíveis para tais ligações com as moléculas de água.

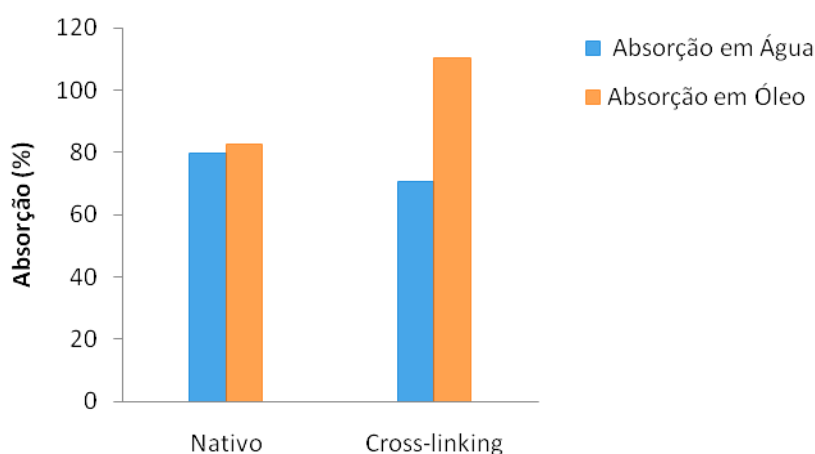


Figura 5: Capacidade de absorção de água e óleo em amido nativo e modificado da semente de abacate cv. “Manteiga”

Os dados revelaram também que a tendência hidrofóbica do amido nativo (82,71 g óleo.100 g⁻¹ amido) melhorou após a modificação por *cross-linking* (110,27 g óleo.100 g⁻¹ amido), isso acontece porque a introdução de grupos funcionais melhora afinidade com grupos apolares.

3.4.5 Estabilidade ao congelamento e descongelamento

A análise de resistência a ciclos de congelamento e descongelamento é importante para caracterizar um tipo de amido em termos de sua aplicabilidade em alimentos que devem ser refrigerados ou congelados, visto que a liberação de água é prejudicial à qualidade do produto final.

A liberação de água das pastas de amido quando submetidas a ciclos de congelamento e descongelamento pode ser observada pelos dados da Tabela 5. Os valores são expressos em porcentagem de água liberada em relação à massa inicial da pasta.

Tabela 5: Sinérese das pastas de amido nativo e modificado da semente de abacate em quatro ciclos de congelamento e descongelamento

Amido	1 ciclo	2 ciclo	3 ciclo	4 ciclo
Nativo	7,05 ^b ±0,87	12,89 ^a ±1,34	2,06 ^a ±0,22	1,12 ^a ±0,85
<i>Cross-linking</i>	63,38 ^a ±1,63	1,80 ^b ±0,76	0,00 ^b ±0,00	0,00 ^a ±0,00

*Cada valor representa à média e desvio padrão da triplicata

*Diferença significativa entre as colunas - representada pelas letras minúsculas

Os resultados mostram que para o amido nativo no primeiro ciclo a percentagem de água liberada (7,05 %) foi inferior aos valores encontrado no amido modificado por *cross-linking* (63,38 %). A partir do segundo ciclo os percentuais de água liberada pelo amido modificado por *cross-linking* apresentou resultados bem abaixo do encontrado no primeiro ciclo, já para o amido nativo este continuou a liberar água. No terceiro e quarto ciclo houve uma redução do percentual de água liberada no amido nativo enquanto o amido modificado já não apresentava mais sinérese.

O amido nativo apresentou baixa liberação de água a partir do terceiro ciclo. Shirai et al (2007) estudando os amidos nativos de batata, batata doce, mandioca, milho irregular e ceroso verificaram que as amostras apresentaram baixa estabilidade frente a ciclos de congelamento e descongelamento uma vez que com o passar dos dias houve o aumento da liberação de água.

Deetae et al (2008) estudando a estabilidade do amido nativo e modificado por *cross-linking* de arroz frente ao congelamento e descongelamento verificou que a modificação reduziu o percentual de água liberada do primeiro ao quarto ciclo, já no quinto ciclo houve um aumento na sinérese. Para Mirmoghtadaie, Kadivar e Shahedi (2009) a modificação por acetilação e *cross-linking* em diferentes concentrações em amido de aveia apresentou maior liberação de água para o *cross-linking* com o passar dos dias em relação ao amido nativo.

3.5 Análise térmica

3.5.1 Gelatinização

As propriedades térmicas das amostras de amido nativo e modificado, por exemplo, temperatura inicial (Ti), temperatura de pico endotérmico (Tp), temperatura final (Tf), faixa

de gelatinização ($T_f - T_i$) e entalpia de gelatinização (ΔH), que representam a quantidade de energia térmica envolvida no processo de gelatinização, são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Temperaturas e entalpia associadas com a gelatinização dos amidos nativo e modificado por *cross-linking* da semente de abacate cv. “Manteiga”

Amido	Temperaturas (°C)				ΔH (J.g ⁻¹)
	Ti	Tp	Tf	Tf-Ti	
Nativo	43,17	88,57	94,65	51,48	666,34
<i>Cross-linking</i>	46,10	87,37	92,60	46,50	622,71

Ti = temperatura inicial; Tp = temperatura de pico; Tf = temperatura final; ΔH = entalpia de gelatinização.

A modificação por *cross-linking* teve uma temperatura inicial (46,10 °C) maior do que a encontrada no amido nativo (43,17 °C), segundo Gunaratne e Corke (2007) isto acontece porque a modificação por *cross-linking* reduz o poder de intumescimento, retardando dessa maneira o processo de gelatinização, no entanto a modificação por *cross-linking* na amostra estudada apresentou pouco efeito sobre os parâmetros de gelatinização, uma vez que não houve diferença significativa com relação à temperatura de pico endotérmico (87,37 °C) e temperatura final (92,60 °C). Para a modificação por *cross-linking* a energia envolvida no processo de gelatinização foi inferior ao amido nativo.

A temperatura inicial para todas as amostras obtidas pela análise de DSC foi inferior aos valores encontrados para temperatura de pasta na análise de RVA. A mesma observação foi feita por Peroni (2003), para amidos de mandioca e outras espécies vegetais, que apresentaram temperaturas de pasta maiores do que as obtidas pelo DSC. De acordo com Bello-Pérez et al (1998), a temperatura de pasta obtida pelo RVA apresenta-se mais elevada, devido à menor sensibilidade em detectar os primeiros acréscimos na viscosidade de pasta dos amidos, diferentemente da temperatura inicial de gelatinização, que é detectada quando os primeiros grânulos começam a se desorganizar, por isso os valores do DSC são mais precisos, enquanto os do RVA apresentam uma faixa de temperatura.

Choi et al (2009) estudando amido nativo de milho obteve valores de 64,5; 70,7; 87,5 °C e 7,6 J.g⁻¹C referente a Ti, Tp, Tf e ΔH , respectivamente, os valores reportados pelos autores divergiram dos valores obtidos no presente estudo como se pode observar na Tabela 6,

isso pode ser atribuído ao fato se tratar de diferentes fontes botânicas. Deetae et al (2008) estudando amido nativo de arroz obteve valores de 71,64; 76,38; 83;50; 11;86 °C e 11,74 J.g⁻¹ para Ti, Tp, Tf, Tf-Ti e ΔH, respectivamente.

Mirmoghtadaie, Kadivar e Shahedi (2009) estudando amido de aveia modificado por acetilação e *cross-linking*, em níveis variados, constaram que os resultados obtidos para temperatura de pico modificado por *cross-linking* em concentrações de 0,05 % e 0,1 % apresentaram valores de 62,6 e 63,1 °C, respectivamente, não diferindo do amido nativo (Tp = 62,7 °C), fato similar aos resultados encontrado no presente estudo para esse tipo de modificação.

4 Conclusão

A semente de abacate, cv. “Manteiga” apresentou grande potencial como fonte amilácea devido ao seu teor de pureza e rendimento no processo de extração podendo constituir uma complementação financeira aos empreendedores de produtos de abacate. O amido nativo e o modificado apresentaram semelhanças com a araruta e a batata com relação à forma e tamanho dos grânulos. Em termos de cristalinidade apresentaram resultados similares as leguminosas e sementes. A modificação química por *cross-linking* melhorou as características reológicas do amido nativo podendo ser utilizados em alimentos infantis, semi-prontos que serão submetidos ao forno microondas, produtos esterilizados, como agentes ligantes em produtos de confeitaria, além de ser ideal para alimentos congelados uma vez que teve baixa tendência a retrogradação.

Referências

- Adebowale, K. O.; Afolabi, T. A.; Olu-owolabi, B. I. (2006). Functional, physicochemical and retrogradation properties of sword bean (*Canavalia gladiata*) acetylated and oxidized starches, *Carbohydrate Polymers*, 65, 93–101.
- Agunbiade, S.O.; Longe, O.G. (1999). The physico-functional characteristics of starches from cowpea (*Vigna unguiculata*), pigeon pea (*Cajanus cajan*) and yambean (*Sphenostylis stenocarpa*). *Food Chemistry*, v.65, n. 4, p. 469-474.
- An, H. J.; King, J. M. (2009). Using ozonation and amino acids to change pasting properties of rice starch. *Journal of Food Science*, 74, 278 e 283.
- Aplevicz, K. S. (2006). *Caracterização de produtos panificados à base de féculas de mandioca nativas e modificadas*. 131 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa.

- Bello-pérez, L. A.; Colonia, P.; Roger, P.; Parees-lópez, O. (1998). Lase light scattering of high amylose and high amylopectin materials in aqueous solution, effect of storage time. *Carbohydrate Polymers*, v. 37, I. 4, p. 383-394.
- Beuchat, L.R. (1977). Functional and electrophoretic characteristics of succinylated peanut flour protein. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.25, p.258-261.
- Brasil. (1978). Leis, decretos, etc. Decreto nº 12.484 de 20 de outubro de 1978. *Diário Oficial do Estado de São Paulo*, 21 out. 1987.p.20. Normas técnicas especiais relativas a alimentos e bebidas.
- Brasil. (2005). Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução RDC n. 263, de 22 de setembro de 2005. *Aprova o regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos*. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18822&Word=>>. Acesso em 20 jun. 2009.
- Canto, W. L.; Santos, L. C.; Travaglini, M. M. E. (1980). *Óleo de abacate: extração, usos e seus mercados atuais no Brasil e na Europa*. Estudos Econômicos. Campinas: ITAL, 144p. (Alimentos Processados, 11)
- Carmona-garcia, R.; Mirna, M. S. R.; Guadalupe, M.M., Bellanira; G.M., Luis, A. B. P. (2009). Effect of the cross-linked reagent type on some morphological, physicchemical and functional characteristics of banana starch (*Musa paradisiaca*). *Carbohydrate Polymers*, 76, 117–122.
- Cereda, M. P. et al (2001). *Propriedades gerais do amido*. São Paulo, Fundação Cargill, 221 p. (Série: Culturas de tuberosas amiláceas Latino-americanas, v. 1).
- Cereda, M. P.; Vilpoux, O. F.; Demiate, I. M. (2003). Amidos Modificados. In: Cereda, M. P. (ed). *Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas*. São Paulo: Fundação Cargill, 246-332. (Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino americanas).
- Cereda, M.P.; Franco, C.M. L.; Daiuto, E.R.; Demiate, I.M.; Carvalho L.J.C.B.; Leonel, M.; Vilpoux, O.F.; Sarmiento, S. B. S. (2002). *Propriedades gerais do amido*. São Paulo: Fundação Cargill. 204 p. (Série Culturas de Tubérculos Amiláceas Latino Americanas, 1).
- Chatakanonda, P.; Varavinit, S.; Chinachoti, P. (2000). Relationship of gelatinization and recrystallization of cross-linked rice to glass transition temperature. *Cereal Chemistry*, v.77, n.3, 315-319.
- Cheetham, N. W. H.; Tao, L. (1998). Solid state NMR studies on the structural and conformational properties of natural maize starches. *Carbohydrate Polymers*, 36(4), 277–284.
- Choi, H. S.; Kimb, H. S.; Park, C. S.; Kima, B.Y.; Baik, M.Y. (2009). Ultra high pressure (UHP)-assisted acetylation of corn starch, *Carbohydrate Polymers*, 78, 862–868.
- Ciacco, C. F.; Cruz, R. (1987). *Tecnologia Agroindustrial: Fabricação de amido e sua utilização*. São Paulo: Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia, v.7. 152p.
- Craig, S.A.S.; Maningat, C.C.; Seib, P.A.; Hosney, R.C. (1989). Starch Paste Clarity. *Cereal Chemistry*, v. 66, n. 3, p. 173-182.

Deetae, P.; Shobsngob, S.; Varnyanond, W.; Chinachoti, P.; Naivikul, O.; Varavinit, S. (2008). Preparation, pasting properties and freeze–thaw stability of dual modified crosslink-phosphorylated rice starch. *Carbohydrate Polymers*, 73, 351–358.

Franco, C. M. L.; Daiuto, E. R.; Demiate, I. M.; Carvalho, L. J. C. B.; Leonel, M.; Cereda, M. P.; Vilpoux, O. F.; Sarmiento, S. B. S. (2001). *Propriedades gerais do amido*. Campinas: Fundacao Cargill. 224 p.

Franco, C. M. L.; Daiuto, E. R.; Demiate, I.M.; Carvalho, L.J.C.; Leonel, M.; Cereda, M.P.; Vilpoux, O.F.; Sarmiento, S.B. S. (2002). *Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas*. São Paulo: Fundação Cargill.

Gallant, D.J. Bouchet, B.; Buleon, A.; Peritez, S. (1992). Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzymatic degradation. *European Journal of Clinical Nutrition*, v. 46, n.2, p 3-165.

González, Z., Perez, E. (2002). Effect of acetylation on some properties of rice starch. *Starch/Stärke*, 54, 148–154.

Gunaratne, A., Corke, H. (2007). Functional properties of hydroxypropylated cross linked, and hydroxypropylated cross linked tuber and root starches. *Cereal Chemistry*, 84, 30–37.

Henríquez, C.; Wscobar, B.; Figuerola, F.; Chiffelle, I.; Speisky, H.; Estévez, A.M. (2008). Characterization of Piñon seed (*Araucaria araucana* (Mol) K. Koch) and the isolated starch from the seed, *Food Chemistry*, 107, 592-601.

Hoover, R. (2001). Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starch: a review. *Carbohydrate polymers*, v.45, p.253-267.

Hoseney, R. C. (1986). Principles of cereal science and technology. *American Association of Cereal Chemistry Inc.*, St. Paul, Minnesota, USA, p. 47-63.

Instituto Adolfo Lutz. (2005). *Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análises de alimentos*. v. 1, 4 ed. Brasília, 1018p.

International Association for Cereal Science and Technology. (1995). *Rapid pasting method using the newport rapid visco analyser*. Vienna, 10p. (Standard N° 162).

Lawal, O. S (2004) Succinil and acetyl starch derivatives of a hybrid maize: physicochemical characteristics and retrogradation properties monitored by diferencial scanning calorimetry, *Carbohydrate Research*, v.339, p.2673-2682.

Lawal, O. S.; Adebowale, K. O. (2005) Physicochemical characteristics and thermal properties of chemically modified Jack bean (*Canavalia ensiformis*) starch. *Carbohydrate Polymers*, vol. 60, p. 331-341.

Leach, H.W.; Mccowen, L.D.; Schoch, T.J. (1959). Structure of starch granule. I Swelling and solubility patterns of various starches. *Cereal Chemistry*, v. 36, n.6, p.534-544.

Leonel, M. (2007). Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas, *Ciênc. Tecnol. Aliment*, 27(3): 579-588.

Loos, P.J; Hood, L.F ; Graham, H.D. (1981). Isolation and Characterization of Starch from Breadfruit. *Cereal Chemistry*; 54, 282-286.

- Marcon, M.J.A.; Avancini, S.R.P.; Amante, E.R. (2007). *Propriedades Químicas e Tecnológicas do Amido de Mandioca e do Polvilho Azedo*. Florianópolis: UFSC, 101p
- Matsuguma, L. S. (2006). *Caracterização do Amido de mandioca Salsa (Arracacia xanthorrhiza) Nativo e Modificado por Oxidação*, 112f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.
- Mbougung, P. D.; Tenin, D.; Scher, J.; Tchiégang, C. (2011). Influence of acetylation on physicochemical, functional and thermal properties of potato and cassava starches. *Journal of Food Engineering*.
- McCleary, B., Charnock, S., Rossiter, P., O'Shea, M., Power, A., Lloyd, R. (2006). Measurement of carbohydrates in grain, feed and food. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, 1648–1661.
- Miao, M.; Jiang, B.; Zhang, T. (2009). Effect of pillulanase debranching and recrystallization on structure digestibility of waxy maize starch. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v. 76, p. 214–221.
- Mirmoghtadaie, L.; Kadivar, M.; Shahedi, M. (2009). Effects of *cross-linking* and acetylation on oat starch properties, *Food Chemistry*, 116, 709–713.
- Muccillo, R. C. S.T. (2009). *Caracterização e avaliação de amido nativo e modificado de pinhão mediante provas funcionais e térmicas*. Tese (Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Peroni, F.H.G. (2003). *Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas*. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de alimentos) - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto.
- Ranganna, S. (1991). *Analysis and Quality Control for Fruit and Vegetable Products*, 1112p.
- Rengsutthi, K.; Charoenrein, S. (2011). Physico-chemical properties of jackfruit seed starch (*Artocarpus heterophyllus*) and its application as a thickener and stabilizer in chilli sauce, *Food Science and Technology*, 44, 1309-1313.
- Sathe, S. K., Salunkhe, D. K. (1981). Isolation, partial characterisation and modification of the great Northern Bean (*Phaseolus vulgaris* L.) starch, *J. Food Science*, v. 46, p. 617-621.
- Schirmer, M. A.; Toledo, M. C. F.; Reys, F. G. R. (1986). Amido fosfatado de milho. Parte I. Efeito da temperatura e tempo de tratamento térmico. *Boletim SBCTA*. v. 20, p. 55-66.
- Shirai, M. A.; Haas, A.; Ferreira, G. F.; Matsuguma, L. S.; Franco, C. M. L.; Demiate, I. M. (2007). Características físico-químicas e utilização em alimentos de amidos modificados por tratamento oxidativo. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, V. 27, n. 2, p.239-247.
- Silva, F. de A.S.; Azevedo, C.A.V. de. (2008). A new version of The Assistat – Statistical Assistance Software. In: WORLD CONGRESS ON COMPUTERS IN AGRICULTURE, 4, 2008. Versão 7.5, Orlando – FL – USA. *Anais...* Orlando: American Society of Agricultural Engineers, p. 393 – 396.
- Singh, J.; Kaur, L.; McCarthy, O. J. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications – A review. *Food Hydrocolloids*, 21, 1–22.

- Singh, N., Chawla, D., & Singh, J. (2004). Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch. *Food Chemistry*, 86, 601–608.
- Singh, N.; Kaur, M.; Sandhu, K.S.; Guraya, H.S. (2004). Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties of starches from some indian black gram (*phaseolus mungo* l.) Cultivars. *Starch/stärke*, v.56, n.11, p.535-544.
- Singh, N.; Singh, J.; Kaur, L.; Sodhi, N. S.; Gill, B. S. (2003) Morphological, Thermal and Reológical Properties of Starches from Different Botanical Sources. *Food Chemistry*, v. 81, p. 219-231.
- Smith, R. J. (1967). Characterisation and analysis of starches. In R. L. Whistler & E. F. Paschall (Eds.), *Starch: Chemistry and technology* (pp. 620–625). New York: Academic Press.
- Smith, R. J.; Caruso, J. (1964). Determination of phosphorous. In J. N. BeMiller, R. L. Whistler, M. L. Wolfrom, & R. J. Smith (Eds.), *Methods in Carbohydrate Chemistry*. New York: Academic Press, pp. 42–44.
- Sodhi, N. S.; Singh, N. (2005). Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from diferent rice cultivars, *Journal of Food Engineering*, 70, 117–127.
- Stahl, J.A.; Lobato, L.P.; Bochi, V.C.; Kubota, E.H.; Gutkoski, L.C.; Emanuelli, T. (2007). physicochemical properties of pinhão (*Araucária angustifolia*) starch phosphates. *Food science and technology*, n.40, p. 1206-1214.
- Tango, J. S.; Carvalho, C. R. L.; Soares, N. B. (2004). Caracterização física e química de frutos de abacate visando a seu potencial para extração de óleo. *Rev. Bras. Frutic.*, Jaboticabal - SP, v. 26, n. 1, p. 17-23
- Tango, J.S.; Turatti, J.M. (1992). *Óleo de abacate*. In: *Abacate – cultura, matéria-prima, processamento e aspectos econômicos*. Campinas: ITAL, p. 156-192.
- Tesch, S et al (2002). Stabilization of emulsions by OSA starches. *Journal of Food Engineering*, 54, 167–174.
- Thomas, D. J.; Atwell, W. A. (1999). *Starches*. Saint Paul: Eagan Press, 94 p.
- Van Soest, J. J. G.; Hulleman, S. H. D.; DE Wit, D.; Vliegthart, J. F. G. (1996). Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, 5, 11–22.
- Vatanasuchart, N. et al (2005). Molecular properties of cassava starch modified with different UV irradiations to enhance baking expansion. *Carbohydrate Polymers*, v. 61, n. 1, p. 80-87.
- White, P. J.; Abbas, I.R.; Johnson, L.A. (1989). Freeze-thaw stability and refrigerated-storage retrogradation of starches. *Starch*, 41, 176-181.
- Woo, K.S. (1999). *Cross-linked, RS4 type resistant starch: preparation and properties*. PhD Thesis. Kansas State, University Manhattan, KS.
- Yonemoto, P.G.; Calori-domingues, M.A.; Franco, C.M.L. (2007). Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo. *Ciência e tecnologia de alimentos*, v. 27, n. 4, p. 761-771.

Zhanga, L.; Xiea, W.; Zhaoc, X.; Liub, Y.; Gaoc, W. (2009). Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yellow ginger starch acetates with different degrees of substitution. *Thermochimica Acta*, 495, 57–62.

Zhu, J.F.; Zhang, G.H.; LI, J.G.; Chinese, J. (2006). *Appl. Chem.* 23, 1010–1013.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos é possível concluir que a semente de abacate, cv. “Manteiga” apresentou um grande potencial como fonte amilácea devido ao seu teor de pureza e rendimento no processo de extração podendo constituir uma complementação financeira aos empreendedores de produtos de abacate, favorecendo assim o aproveitamento total dos alimentos além de evitar danos ambientais.

O amido nativo e os modificados apresentaram semelhanças com a araruta e a batata com relação à forma e tamanho dos grânulos. Em termos de cristalinidade apresentaram resultados similares a outras fontes amiláceas.

O amido nativo apresentou baixa capacidade de absorção de água e maior retenção de óleo podendo ser aplicado na panificação e no processamento de alguns produtos cárneos, proporcionando umidade.

A modificação por acetilação não diferiu do amido nativo para a maioria das análises apresentando pastas opacas, baixa viscosidade e maior tendência de retrogradação, estabilidade ao congelamento e descongelamento podendo ser aplicado na confecção de pudins e sobremesas prontas, na indústria de balas e caramelos, produtos congelados.

A modificação química por *cross-linking* conseguiu atingir de forma satisfatória uma melhora nas características reológicas do amido nativo uma vez que apresentou resistência a tratamentos térmicos, podendo ser utilizados em alimentos infantis, semi-prontos que serão submetidos ao forno microondas e produtos esterilizados. Esta modificação também reduziu a viscosidade e melhorou a claridade da pasta podendo ser aplicado como agentes ligantes em produtos de confeitaria, além de ser ideal para alimentos congelados uma vez que teve baixa tendência a retrogradação.

REFERÊNCIAS

- AGBOOLA, S.O.; AKINGBALA, J.O.; OGUNTMEIN, G.B. (1991). Physicochemical and functional properties of low DS cassava starch acetates and citrates. **Starch/Starke**, v.43, n.2, p.62-66.
- AN, H. J.; KING, J. M. (2009). Using ozonation and amino acids to change pasting properties of rice starch. **Journal of Food Science**, 74, 278 e 283.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE AMIDO DE MANDIOCA – ABAM. **Associados**. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/associados.php>>. Acesso em 12 set. 2004.
- BADUI, D. S. (1999). **Química de los alimentos**. México: Ed. Addison Wesley y Logman de México.
- BAKER, A.A. et al (2001). Internal structure of the starch granule revealed by AFM. **Carbohydrate Research**, v.330, p.249-256.
- BEMILLER, J. N. (1997). Starch modification: challenges and prospects **Starch/Stärke**, v. 49, n. 4, p. 127-131.
- BERTOLINI, A. C. (2000). **Bases moléculaires et thermomécaniques de la propriété d'expansion du polvilho azedo**. 114p. These (Doctorat de chimie biologie) – Faculté des sciences et Techniques, Université de Nantes, Nantes.
- BEUCHAT, L.R. (1977). Functional and electrophoretic characteristics of succinylated peanut flour protein. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.25, p.258-261.
- BILIADERIS, C.G. (1991). The structure and interactions of starch with food constituents. **Canadian Journal Physiology Pharmacology**, v.49, p.60-78.
- BLENNOW, A. (2000). Starch molecular structure and phosphorylation investigated by a combined chromatographic and chemometric approach. **Carbohydrate Polymers**, v.41, n.2, p. 163-174.

BOBBIO, F. O.;BOBBIO, P. (1995). **A. Introdução à Química de Alimentos**. 2ed. São Paulo: Varela

BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. (1992). **Química do processamento de alimentos**. São Paulo: Varela.

BULÉON, A., COLONNA, P., PLANCHOT, V. (1998). Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, n. 2, p. 85-112.

CAMPBELL, C,W.; MALO, S. E. (1976) A survey of avocado cultivar. In: INTERNATIONAL TROPICAL FRUIT SHORT COURSE: the avocado. 1., Miami Beach. **Proceedings...** Gainesville:University of Florida,. p. 24-33.

CAMPOS, J. S. (1985). **Cultura racional do abacateiro**. São Paulo: ICONE. (Coleção Brasil Agrícola). p. 11-136.

CANTO, W. L.; SANTOS, L. C.; TRAVAGLINI, M. M. E. (1980). **Óleo de abacate: extração, usos e seus mercados atuais no Brasil e na Europa**. Estudos Econômicos. Campinas: ITAL, 144p. (Alimentos Processados, 11)

CEREDA M P, VILOPOUX O F, LANDI C M F (2003) **Uso de amido e seus derivados na produção de extrusados (snaks)**, p.132-142. In Cereda M P, Vilpoux O F (org) Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino-americanas. São Paulo, Fundação Cargill, 711p

CEREDA, M. P. et al (2001). **Propriedades gerais do amido**. Campinas: Fundação Cargill, v.1, 224 p. (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas).

CEREDA, M. P.; GUERREIRO, L. M. R.; LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S. (2002). Extration and Characterization of Biri Starch (*Canna edulis*). **Brazilian Journal of food technology**. 5. p. 27-32.

CHATAKANONDA, P.; VARAVINIT, S.; CHINACHOTI, P. (2000). Relationship of gelatinization and recrystallization of cross-linked rice to glass transition temperature. **Cereal Chemistry**, v.77, n.3, 315-319.

CIACCO, C. F.; CRUZ, R. (1982). **Fabricação de amido e sua utilização**. São Paulo: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia.

CODE OF FEDERAL REGULATION. (2001). **Food starch modified**. In: Food Additives Permitted in Food for Human Consumption, 21/1/172/ 172.892, Washington, USA: Government Printing Office.

CORNELL, H. (2000). The functionality of wheat starch. In: Eliasson, A-C. **Starch in food: Structure, function and application**. Boca Raton: CRC Press, cap.7.

CRAIG, S.A.S.; MANINGAT, C.C.; SEIB, P.A.; HOSENEY R.C. (1989). Starch Paste Clarity. **Cereal Chemistry**, v. 66, n. 3, p. 173-182.

DAIUTO, E.R. (2005). **Características de amidos de tuberosas e suas relações com resistências dos géis sob condições de estresse aplicada na industrialização de alimentos**. 146p. (Doutorado em Agronomia). Universidade Estadual de São Paulo, Botucatu/SP.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. (2010). **Química de alimentos de Fennema**. 4 ed. Porto Alegre: Artmed.

DEMIATE, I.M.; DUPUY, N.; HUVENNE, J.P.; CEREDA, M.P.; WOSIACKI, G. (2000). Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, n. 2, 149-158.

ELIASSON, A. N.; GUDMUNDSSON, M. (2006). Starch: physicochemical and functional aspects. In: ELIASSON, A. N. (Ed). **Carbohydrates in food**. 2n ed. Boca Raton: CRC Press, chap. 9, p. 391-469.

ELIASSON, A.C. (1996). **Carbohydrates in food**. New York: Marcel Dekker, 664p.

ELIASSON, A.C. (2004). **Starch in food – Structure, function and applications**. New York: Boca Raton, CRC, 605p.

ELOMAA, M.; ASPLUND, T.; SOINIMEM, P.; LAATIKAIMEM, R.; SOILI, P.; HYVARINEN, S.; URTTI, A. (2004). Determination of the Degree of Substitio of

Acetylated Starch by hydrolysis, H NMR and TGA/IR, **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 261-267.

EVANS, E. ; NALAMPANG, S. (2006). **World, U.S. and Florida Avocado Situation and Outlook**. EDIS Publication FE639. Food and Resource Economics Department, University of Florida/IFAS, Gainesville, FL., 10p.

FAO – **Medium-term Projections for World Supply and Demand to 2010 for Tropical Fruits**. Intergovernmental Group on Banana and on Tropical Fruits. Spain, december, 2003. Disponível em <http://www.fao.org>. Acesso em 16 de junho de 2010.

FIOR, C. S. et al (2007). Aspectos da propagação de *Persea willdenovii* Kosterm. (Lauraceae). **Rodriguésia**, Rio de Janeiro, v. 58, n. 1, p. 27-44.

GALLANT, D.J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P.M. (1997). Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, v.32, n. 3, p.177-191.

GALLANT, D.J.; BOUCHET, B.; BULÉON, A.; PÉREZ, S. (1992). Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzymatic degradation. **European Journal of Clinical Nutrition**, London, v. 46, n.2, p. 3-16.

GALLIARD, T.; BOWLER, P. (1987). Morphology and composition of starch. In: GALLIARD, T. **Starch: properties and potencial**. Chischester: John Wiley & Sons, cap.3, p.55-78.

GAVA, A. J.; SILVA, C. A. B.; FRIAS, J. R. G. (2008). **Tecnologia de alimentos: Princípios e Aplicações**. São Paulo: Nobel.

GONZÁLEZ, Z.; PEREZ, E. (2002). Effect of acetylation on some properties of rice starch. **Starch/Stärke**, 54, 148–154.

GUERREIRO, L. M. R. (2002). Avaliação de amidos em condições de estresse adaptados ao processamento de alimentos. Botucatu: FCA. 180 p. Dissertação (Mestrado área de Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciência Agrônômicas.

HERMANSSON, A.M.; SVEGMARK, K. (1996). Developments in the understanding of starch functionality. **Trends in Food Science & Technology**, v.7, p.345-353.

HOCH, G.J. (1997). The starch search. **Food Processing**. Chicago, p. 60-63.

HOOVER, R. (2001). Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starch: a review. **Carbohydrate polymers**, v.45, p.253-267.

HOOVER, R.; HUGHES, T.; CHUNG, H.J.; LIU, Q. (2010). Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. **Food Research International**, v.43, p.399-413.

HUANG, J.(2006). **Function- Structure Relationships of Acetylated Pea Starches**. The Netherlands. 152p. Ph.D. thesis. Wageningen University.

HURTADO, J. et al (1997). **Procesamiento de la arracacha (*Arracacha xanthorrhiza*): Estudio de la factibilidad técnica y económica para la producción de almidón y harina y sus propiedades fisicoquímicas**. Seminario Técnico sobre Raíces y Tubérculos autóctonos. Ibagué, Colombia.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. <http://www.ibge.gov.br/estadosat/> Acesso em 15 de junho de 2010.

IMBERTY, A. et al (1991). Recent advances in knowledge of starch structure. **Starch/Stärke**, v.43, n.10, p.375-384.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. (2005). **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análises de alimentos**. v. 1, 4 ed. Brasília, 1018p.

INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR CEREAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. (1995). **Rapid pasting method using the newport rapid visco analyser**. Vienna, 10p. (Standard N° 162).

JAROWENKO, W. (1986). Acetylated starch and miscellaneous organic esters. In: WURZBURG, O. B. (Ed.). **Modified starches: properties and uses**. Boca Raton: CRC, 1986. p. 55.

JAYAKODY, J.A.L.P. (2001). **The effect acid hydrolysis on granular morphology and physicochemical properties of native cereal starch granules**. Newfoundland, Canada, 141p.

KARIM, A. A. et al (2007). Effects of phosphorus contents on the gelatinization and retrogradation of potato starch. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 2, p. C132-C138.

KAUR, B.; ARIFFIN, F.; BHAT, R.; KARIM, A. A. (2011). Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**,1-7.

KOLLER, O. (2002). **Abacate: produção de mudas, instalação, manejo de pomares, colheita e pós-colheita**. Cinco Continentes, Porto Alegre, Brasil.154p.

LACERDA, L. G. (2006). **Uso de técnicas termoanalíticas na caracterização da hidrólise enzimática parcial de amidos de matérias-primas tropicais**. Ponta Grossa. 81p. Dissertação (Mestrado em Ciência e tecnologia de alimentos). Universidade Estadual de Ponta Grossa.

LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W.(2006). **Carboidratos en alimentos regionales Iberoamericanos**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 648p.

LAWAL, O. S.; ADEBOWALE, K. O. (2005) Physicochemical characteristics and thermal properties of chemically modified Jack bean (*Canavalia ensiformis*) starch. **Carbohydrate Polymers**, vol. 60, p. 331-341.

LEACH, H.W.; McCOWEN, L.D.; SCHOCH, T.J. (1959). Structure of starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, v.36, n.6, p.534-544.

LEE, M. H. et al (2002). Freeze-thaw stabilization of sweet potato starch gel by polysaccharide gums. **Food Hydrocolloids**, v. 16, p. 345-352.

LIU, Q. (2005). Starch Modifications and Applications. In: CUI, S. W (Ed.). **Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications**, CRC Press, cap. 8, p. 357-406.

MAACHE-REZZOUG, Z., MAUGARD, T., ZARGUILI, I., BEZZINE, E., EL MARZOUKI, M.-N., et al (2009). Effect of instantaneous controlled pressure drop (DIC) on physicochemical properties of wheat, waxy and standard maize starches. **Journal of Cereal Science**, 49, 346-353.

MARCON, M.J.A.; AVANCINI, S.R.P.; AMANTE, E.R. (2007). **Propriedades Químicas e Tecnológicas do Amido de Mandioca e do Polvilho Azedo**. Florianópolis: UFSC, 101p

MATSUGUMA, L.S. (2006). **Caracterização do amido de mandioquinha salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) nativo e modificado por oxidação**. Ponta Grossa, 112p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Tecnologia de Alimentos - Universidade Estadual de Ponta Grossa.

MESTRES, C.; ROUAU, X. (1997). Influence of natural fermentation and drying conditions on the physico-chemical characteristics of cassava starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 74, n. 2, p. 147-155.

MOORTHY, S. N. (2004). **Tropical sources of starch**. In: ELIASSON, A. C. Starch in food: Structure, function and application CRC Press, Inc., Boca Raton, cap.11.

MORRISON, W.R. (1995). Starch lipids and how they relate to starch granule structure and functionality. **Cereal Foods World**, v.40, n.6, p.437-446.

MUNHOZ, M. P.; WEBER, F. H.; CHANG, Y. K. (2004). Influência de hidrocolóides na textura de gel de amido de milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 3, p. 403-406.

NAVEH, E.; WEMAN, M. J.; SACO, E.; NEEMAN, I. (2002) Defatted avocado pulp reduces body weigh and total hepatic fat but increases plasma cholesterol in male rats fed diets with cholesterol. **Journal of nutrition**, Haifa, v.132, p.2015-2018.

OATES, C.G. (1997). Towards and understanding of starch granule structure and hydrolysis. **Trends in Food Science & Technology**, v.8, p.375-382.

OH, E. J.; CHOI, S. J.; LEE, S. J.; KIM, C. H.; MOON, T. W. (2008). Modification of granular corn starch with 4-a-glucanotransferase from *Thermotoga maritima*: effects on structural and physical properties. **Journal of Food Science**, 73, 158e166.

OLIVEIRA, M. A.; SANTOS, C. H.; HENRIQUE, C. M.; RODRIGUES, J. D. (2000). Ceras para conservação pós-colheita de frutos de abacateiro cultivar Furte armazenados em temperatura ambiente. *Scientia Agricola*, Piracicaba, v. 57, n. 4, p. 777-780.

PALMATEER, A. J.; PLOETZ, R. C.; HARMON, P. F. (2006) **Florida plant disease management guide: avocado (*Persea americana*)**. Florida: University of Florida.

PARKER, R.; RING, S.D. (2001). Aspects of the physical chemistry of starch. *J. Cereal Sci.*, 34, 1–17.

PENG, G.; CHEN, X.; WU, W.; JIANG, X. (2007). Modeling of water sorption isotherm for corn starch. *Journal of Food Engineering*, Barking, v. 80, p. 562–567.

PERONI, F.H.G. (2003.). **Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas**. 2003., 118p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) –Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto, SP.

PERONI, F.H.G. (2007). **Estrutura do grânulo de amido de banana e sua relação com as enzimas que atuam no metabolismo amido-sacarose**. São Paulo, 152p. Tese de Doutorado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo.

QUINET, A.; ANDREATA, R. H. P. (2002). Lauraceae Jussieu na Reserva Ecológica de Macaé de Cima, Município de Nova Friburgo, Rio de Janeiro, Brasil. *Rodriguesia* 53(82): 59-121.

RANGANNA, S. (1991). **Analysis and Quality Control for Fruit and Vegetable Products**, 1112p.

RIBEIRO, A. P. L. (2006). **Efeito das modificações químicas (acidificação e oxidação) sobre as propriedades funcionais do amido de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz)**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) –Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 94p.

S, P.J; HOOD, L.F ; GRAHAM, H.D. (1981). Isolation and Characterization of Starch from Breadfruit. *Cereal Chemistry*; 54, 282-286.

SAJILATA, M. G.; SINGHAL, R. S.; KULAKARNI, P.R. (2006). Resistant starch – a review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Chicago, v. 5, n. 1, p. 1-17.

SALGADO, J. M. (2005). **Alimentos inteligentes**. São Paulo: Editora Prestígio, p.32-38.

SANDHU, K. S.; SINGH, N. (2007). Some properties of corn starches II: physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. **Food Chemistry**, Oxford, v. 101, n. 4, p. 1499-1507.

SATHE, S. K., SALUNKHE, D. K. (1981). Isolation, partial characterisation and modification of the great Northern Bean (*Phaseolus vulgaris* L.) starch, **J. Food, Science**, v. 46, p. 617-621.

SATIN, M. (2000). **Functional properties of starches**. In: International Symposium on Tropical Root and Tuber Crops, Thiruvananthapuram (Trivandrum).

SAYAR, S.; KOKSEL, H.; TURHAN, M. (2005). The effects of protein-rich fraction and defatting on pasting behavior of chickpea starch. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 57, p. 599-604.

SERRANO, P. O.; FRANCO, C. M. L. (2005). Modificação hidrotérmica annealing e hidrólise enzimática do amido de mandioca. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, n. 3, p. 220-232.

SHOGREN, R.L. (1996). Preparation, thermal properties, and extrusion of high-amylose starch acetates. **Carbohydrate Polymers**, v.29, n.1, p.57-62.

SILVA, F. de A.S.; AZEVEDO, C.A.V. de. (2008). A new version of The Assistat – Statistical Assistance Software. In: **WORLD CONGRESS ON COMPUTERS IN AGRICULTURE**, 4, 2008. Versão 7.5, Orlando – FL – USA. **Anais...** Orlando: American Society of Agricultural Engineers, p. 393 – 396.

SILVA, J.R.; ASSUMPÇÃO, R.; VEGRO, C.L.R. (2000). A inserção do amido de mandioca no mercado de amido. **Informações Econômicas**, v. 30, p. 31-41.

SILVA, R. M., FERREIRA, G. F.; SHIRAI, M. A; HAAS, A.; SCHERER, M. L.; FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M. (2008). Características físico-químicas de amidos modificados

com permanganato de potássio/ácido láctico e hipoclorito de sódio/ácido láctico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 1, p. 66-77.

SINGH, G.D.; BAWA, A.S.; SINGH, S.; SAXENA, D.C. (2009). Physicochemical, pasting, thermal and morphological characteristics of Indian water chesnut (Trapanatans) starch. **Starch/Stärke**, v.61, p.35–42.

SINGH, J., KAUR, L. e MCCARTHY, O. J. (2007). Factors influencing the physicochemical morphological thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food application – A review. **Food Hydrocolloids**, 21, 1–22.

SINGH, N. et al (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v.81, n.219-231.

SINGH, N., CHAWLA, D., SINGH, J. (2004). Influence of acetic anhydride on physicochemical morphological and thermal properties of corn and potato starch. **Food Chemistry**, 86, 601–608.

SMITH, P. S. (1982). Starch and their use in foods. In: LINEBACK, D.R.; INGLETT; G.E. **Food Carbohydrates**. Westport : Avi Publishing Company, Inc., p. 237-269.

SMITH, R. J. (1967). Characterisation and analysis of starches. In R. L. Whistler & E. F. Paschall (Eds.), **Starch: Chemistry and technology** (pp. 620–625). New York: Academic Press.

SMITH, R. J.; CARUSO, J. (1964). Determination of phosphorous. In J. N. BeMiller, R. L. Whistler, M. L. Wolfrom, & R. J. Smith (Eds.), **Methods in Carbohydrate Chemistry**. New York: Academic Press, pp. 42–44.

SODHI, N. S. e SINGH, N. (2005). Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice starch. **Journal of Food Engineering**, 70, 117–127.

SRIBURI, P.; HILL, S. E. (2000). Extrusion of cassava starch with either variations in ascorbic acid concentration or pH. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 35, n. 2, p. 141-154.

SRICHUWONG, S.; SUNARTI, T.C.; MISHIMA, T.; ISONO, N.; HISAMATSU, M. (2005). Starches from different botanical sources I: Contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility. **Carbohydrate Polymers**, v.60, n.4, p.529-538.

SWINKELS, J. J. M. (1996). **Industrial Starch Chemistry: Properties, Modifications and Applications of Starch**, Vendam; AVEBE, 48p.

SWINKELS, J.J.M. (2002). **Industrial starch chemistry: Properties, modification and application of starches**. Veendam: AVEBE, 48.

TAGGART, P. (2004). Starch as an ingredient: manufacture and applications. In: ELIASSON, A. C. **Starch: in food: Structure, function and applications**. CRC Press, Inc., Boca Raton, cap. 12.

TANGO, J. S.; CARVALHO, C. R. L.; SOARES, N. B. (2004). Caracterização física e química de frutos de abacate visando a seu potencial para extração de óleo. **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal - SP, v. 26, n. 1, p. 17-23

TANGO, J.S.; TURATTI, J.M. (1992). **Óleo de abacate. In: Abacate – cultura, matéria-prima, processamento e aspectos econômicos**. Campinas: ITAL, p. 156-192.

TESCH, S et al (2002). Stabilization of emulsions by OSA starches. **Journal of Food Engineering**, 54, 167–174.

TESTER, R.F., KARKALAS, J., QI, X. (2004). Starch-composition, fine and architecture. **Journal of Cereal Science**, v.39, p.151-165.

TESTER, R.F.; MORRISON, W.R. (1990). Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose and lipids. **Cereal Chemistry**, v.67, n.6, p.551-557.

THOMAS, D.J., ATWELL, W. (1999). **Starches: Practical Guides for the Food Industry**. Minnesota: Eagan Press, 94p.

TSAI, M. L.; LI, C. F.; LII, C. Y. (1997). Effects of granular structures on the pasting behaviors of starches. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v. 74, n. 6, p. 750-757.

VATANASUCHART, N. et al (2005). Molecular properties of cassava starch modified with different UV irradiations to enhance baking expansion. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, n. 1, p. 80-87.

WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N. (1997). Starch. In: **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists**. Saint Paul: AACC, Eagan Press. p. 117-151.

WHISTLER, R.L., DANIEL, J.R. (1984). **Carbohydrates**. In: FENNEMA, O.R. Food Chemistry. 10 ed. New York: Marei Dekker. cap.3. p. 69-137.

WHITE, P. J.; ABBAS, I.R.; JOHNSON, L.A. (1989). Freeze-thaw stability and refrigerated-storage retrogradation of starches. **Starch**, 41, 176-181.

WOO, K.S. (1999). **Cross-linked, RS4 type resistant starch: preparation and properties**. PhD Thesis. Kansas State, University Manhattan, KS.

YONEMOTO, P.G.; CALORI-DOMINGUES, M.A.; FRANCO, C.M.L. (2007). Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo. **Ciência e tecnologia de alimentos**, v. 27, n. 4, p. 761-771.

YUAN, R.C.; THOMPSON, D.B. (1993). Fine structure of amylopectin in relation to gelatinization and retrogradation behaviour of maize starches from three wx-containing genotypes in to inbreadlines. **Cereal Chemistry**, v.75, n.4, p.81-89.

ZHENG, G.H.; SOSULSKI, F.W. (1998). Determination of water separation from cooked starch and flour plastes after refrigeration and freeze-thaw. **Journal of food science**, v.63, n1, p134-139.

ZOBEL, H.F. (1988). Starch crystal transformations and their industrial importance, **Starch/Stärke**, v. 40, n. 1, p. 1-7.

APÊNDICE

APÊNDICE A - Tamanho dos grânulos de amido nativo e modificado da semente de abacate

Amido	Diâmetro (μm)	
	Menor	Maior
Nativo	26 \pm 4,02	36,85 \pm 9,03
Acetilado	26 \pm 5,50	35,75 \pm 9,83
<i>Cross-linking</i>	26,34 \pm 5,13	36,24 \pm 10,18

* Cada valor representa à média e desvio padrão da triplicata

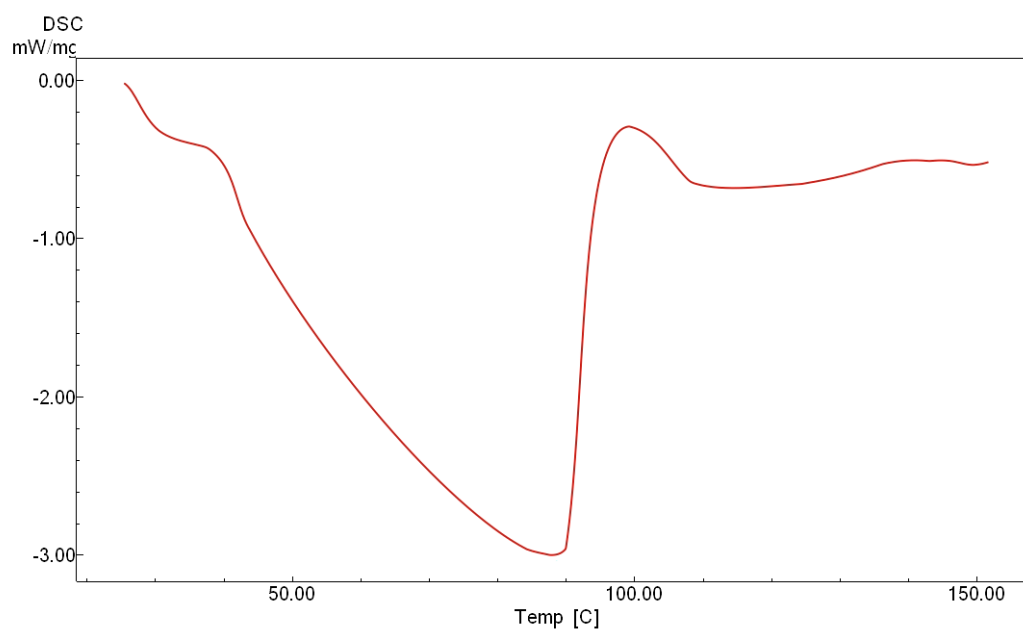
APÊNDICE B - Capacidade de Absorção de Água (CAA) e Óleo (CAO)

Amido	CAA ($\text{g H}_2\text{O} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ amido)	CAO ($\text{g H}_2\text{O} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ amido)
Nativo	79,88 ^a \pm 0,62	82,71 ^c \pm 1,45
Acetilado	68,08 ^c \pm 0,13	105,38 ^b \pm 0,05
<i>Cross-linking</i>	70,48 ^b \pm 0,36	110,27 ^a \pm 0,80

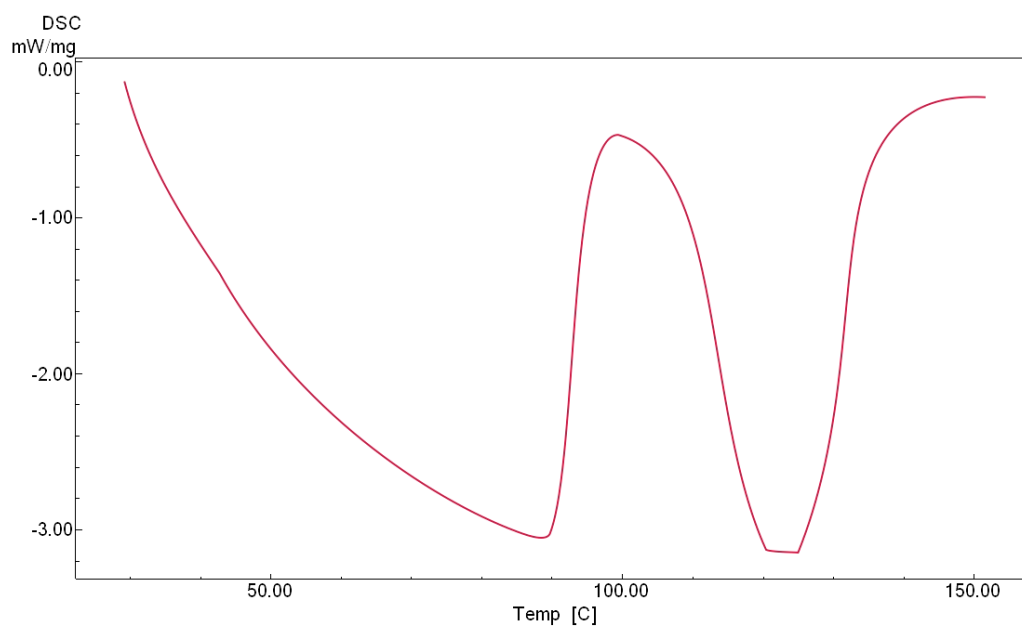
* Cada valor representa à média e desvio padrão da triplicata

* Diferença significativa entre as colunas - representada pelas letras minúsculas

APÊNDICE C - Termogramas obtidos por DSC do amido nativo



APÊNDICE D - Termogramas obtidos por DSC do amido acetilado

APÊNDICE E - Termogramas obtidos por DSC do amido modificado por *cross-linking*