UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CÂMPUS DE BOTUCATU

DESENVOLVIMENTO DE AMIDOS FOSFATADOS DE BATATA-DOCE E MANDIOCA E APLICAÇÃO COMO SUBSTITUTOS DE GORDURA EM SORVETES

MARIANA SCHMIDT RECHSTEINER

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP - Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Doutor em Agronomia - Área de Concentração em Energia na Agricultura.

BOTUCATU - SP
Dezembro-2009

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CÂMPUS DE BOTUCATU

DESENVOLVIMENTO DE AMIDOS FOSFATADOS DE BATATA-DOCE E MANDIOCA E APLICAÇÃO COMO SUBSTITUTOS DE GORDURA EM SORVETES

MARIANA SCHMIDT RECHSTEINER

ORIENTADOR: Prof. Dr. Cláudio Cabello

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP - Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Doutor em Agronomia - Área de Concentração em Energia na Agricultura.

BOTUCATU – SP
Dezembro -2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO - SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO UNESP - FCA - LAGEADO - BOTUCATU (SP)

Rechsteiner, Mariana Schmidt, 1973-
R297d Desenvolvimento de amidos fosfatados de batata-doce e mandioca e aplicação como substitutos de gordura em sorvetes / Mariana Schmidt Rechsteiner. - Botucatu, [s.n.], 2009.
xi, 152 f. : il., color., grafs., tabs.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu, 2009
Orientador: Cláudio Cabello
Inclui bibliografia

1. Amido fosfatado. 2. Substitutos de gordura. 3. Sorvete. I. Cabello, Cláudio II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"(Campus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agronômicas. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS

CAMPUS DE BOTUCATU

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: DESENVOLVIMENTO DE AMIDOS FOSFATADOS DE BATATA-DOCE E MANDIOCA E APLICAÇÃO COMO SUBSTITUTOS DE GORDURAS EM SORVETES.

ALUNA: MARIANA SCHMIDT RECHSTEINER

ORIENTADOR: PROF. DR. CLAUDIO CABELLO

Aprovado pela Comissão Examinadora

PROF. DR. CLAUDIO CABELLO

PROFA. DRA. SIMONE DAMASCENO GOMES

PROFA. DRA. ANA PAULA CERINO COUTINHO

PROF. DR. MANOEL LIMA DE MENEZES

PROFA. DRA. MAGALI LEONEL

Data da Realização: 18 de dezembro de 2009.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Cláudio Cabello pela orientação deste trabalho;

Ao Luiz, técnico do Laboratório de Análises do CERAT/UNESP, pela colaboração na realização das análises;

À Dra. Magali Leonel pelas sugestões;

Ao amigo Wagner pela ajuda na realização das análises estatísticas;

Às amigas Priscila e Thaís pela ajuda na realização das análises sensoriais;

A todos os colegas do CERAT;

A todos os funcionários da pós-graduação pela atenção;

Ao meu pai pelo apoio;

À minha família e amigos, que souberam entender a minha ausência nos muitos momentos desde que ingressei no doutorado, até a conclusão desta tese;

À todas as pessoas que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho;

E, em especial, à minha filha Mayra pela paciência e compreensão.

Muito Obrigada!!!

SUMÁRIO

Página

LISTA DE TABELAS vi
LISTA DE FIGURAS ix
RESUMO 1
SUMMARY 3
1- INTRODUÇÃO 5
2- REVISÃO DE LITERATURA 8
2.1- Matéria-prima 8
2.1.1- Mandioca (*Manihot esculenta*) 9
2.1.2- Batata doce (*Ipomoea batata*) 11
2.2- Amido 13
2.2.1- Composição do amido 14
2.2.2- Estrutura do amido 19
2.2.3- Propriedades do amido 22
2.2.4- Utilização do amido na indústria alimentícia 24
2.3- Substituição da gordura nos alimentos 26
2.3.1- Substitutos de gordura a base de carboidratos 30
2.3.2- Amidos fosfatados 34
2.3.3- Maltodextrinas 38
2.4- Sorvete 39
2.4.1- Sorvete a base de leite 41
2.4.2- Processamento de sorvete 42
2.4.3- Qualidade do sorvete 45
2.4.4- Mercado de sorvete 46
3- MATERIAIS E MÉTODOS 48
3.1- Matérias-Primas 48
3.1.1- Extração do amido de batata-doce 48
3.1.2- Produção de maltodextrinas 50
3.2- Caracterização das matérias-primas 50
3.2.1- Umidade 50

3.2.2- Cinzas 51
3.2.3- Proteínas 51
3.2.4- Matéria graxa 51
3.2.5- Fibras 51
3.2.6- pH 51
3.2.7- Açúcares solúveis totais 51
3.2.8- Amido 52
3.2.9- Teor de amilose 52
3.2.10- Forma e distribuição de tamanho dos grânulos 53
3.2.11- Microscopia eletrônica de varredura 53
3.2.12- Difração por Raios-X 53
3.2.13- Propriedades de pasta dos amidos 54
3.2.14- Análise térmica 55
3.3- Modificação do amido 56
3.3.1- Reagentes 56
3.3.2- Processo de fosfatação 56
3.3.3- Ensaios prospectivos 58
3.3.4- Fosfatação dos amidos de mandioca e batata-doce 61
3.3.4.1- Fosfatação a úmido 61
3.3.4.2- Fosfatação a seco 61
3.4- Caracterização dos amidos modificados 62
3.4.1- Determinação de Fósforo no amido 62
3.4.2- Determinação do grau de substituição (DS) 62
3.4.3- Propriedades de pasta 62
3.4.4- Gelatinização 63
3.4.5- Retrogradação 63
3.4.6- Sinérese 64
3.4.7- Perfil de açúcares 64
3.4.8- Solubilidade 65
3.4.9- Grau de polimerização (DP) 65
3.4.10- Transmissão de luz da pasta de amido 65
3.4.11- Claridade do gel armazenado sob refrigeração 66

3.4.12- Microscopia de luz 66
3.4.13- Forma e distribuição de tamanho dos grânulos 66
3.4.14- Microscopia eletrônica de varredura 66
3.4.15- Difração por Raios-X 66
3.5- Aplicação: Produção de Sorvete 67
3.5.1- Ingredientes 67
3.5.2- Modo de Preparo 67
3.5.3- Substituição da gordura 70
3.5.3.1- Substituição da gordura por amido fosfatado 70
3.5.3.2- Substituição da gordura por maltodrextrina 70
3.6- Caracterização do sorvete 71
3.6.1- Análises químicas 71
3.6.2- Textura 71
3.6.3- Incorporação de ar (*Overrun)* 72
3.6.4- Testes de derretimento 72
3.6.5- Cor 73
3.6.6- Índice de aceitabilidade (Análise sensorial) 73
3.7- Análises estatísticas 74
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO 75
4.1- Caracterização dos amidos de mandioca e batata-doce 75
4.1.1- Propriedades físico-químicas 75
4.1.2- Microscopia de luz 77
4.1.3- Forma e distribuição de tamanho dos grânulos 78
4.1.4- Microscopia eletrônica de varredura 80
4.1.5- Difração de raios-X 82
4.1.6- Propriedades de pasta 83
4.1.7- Gelatinização 84
4.1.8- Retrogradação 86
4.2- Resultados dos ensaios prospectivos 87
4.2.1- Ensaio prospectivo 1 87
4.2.2- Ensaio prospectivo 2 89
4.2.3- Ensaio prospectivo 3 92

4.2.4- Ensaio prospectivo 4 95
4.3- Caracterização dos amidos modificados 104
4.3.1- Determinação de fósforo no amido 104
4.3.2- Determinação do grau de substituição (DS) 105
4.3.3- Propriedades de pasta 106
4.3.4- Gelatinização 108
4.3.5- Retrogradação 109
4.3.6- Sinérese 110
4.3.7- Perfil de açúcares 111
4.3.8- Solubilidade 112
4.3.9- Grau de polimerização (DP) 112
4.3.10- Transmissão de luz da pasta de amido e claridade do gel armazenado sob refrigeração 113
4.3.11- Microscopia de luz 114
4.3.12- Forma e distribuição de tamanho dos grânulos 115
4.3.13- Microscopia eletrônica de varredura 117
4.3.14- Difração por Raios-X 120
4.4- Caracterização do sorvete 121
4.4.1- Análises químicas 124
4.4.2- Textura 125
4.4.3- Overrun (Incorporação de ar) 126
4.4.4- Testes de derretimento 127
4.4.5- Cor 130
4.4.6- Índice de aceitabilidade (Análise sensorial) 132
5- CONCLUSÕES 134
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 138

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1 - Composição centesimal, em base seca, da mandioca e batata-doce 13
Tabela 2- Funções da gordura em diferentes tipos de alimentos 27
Tabela 3 – Utilização de substitutos de gordura 29
Tabela 4- Algumas propriedades e aplicações de amidos modificados 33
Tabela 5 – Planejamento experimental (1º Ensaio) 57
Tabela 6 – Planejamento experimental (2º Ensaio) 57
Tabela 7 – Planejamento experimental (3º Ensaio) 58
Tabela 8 – Planejamento experimental (4º Ensaio) 58
Tabela 9 – Substituição da gordura por amido fosfatado 70
Tabela 10 – Planejamento experimental para a produção dos sorvetes com substitutos de gordura 70
Tabela 11 – Substituição da gordura por maltodextrina 71
Tabela 12**-** Caracterização físico-química dos amidos de mandioca e batata-doce *in natura* 76
Tabela 13- Tamanho dos grânulos dos amidos nativos 79
Tabela 14 - Propriedades de pasta dos amidos de mandioca e batata-doce 83
Tabela 15- Propriedades de gelatinização dos amidos nativos de mandioca e batata-doce 84
Tabela 16- Propriedades de retrogradação dos amidos nativos de mandioca e batata-doce 86
Tabela 17 – Propriedades de pasta dos amidos de mandioca modificados a úmido com STPP e/ou STMP em relação à incorporação de fósforo no amido 88
Tabela 18 - Propriedades de pasta dos amidos de mandioca modificados a seco com STPP e STMP em relação à incorporação de fósforo no amido 90
Tabela 19 - Propriedades de pasta dos amidos de mandioca modificados a úmido e a seco com STPP e STMP em relação à incorporação de fósforo no amido 93

Tabela 20 - Quantidade de fósforo incorporado aos amidos de mandioca modificados com STPP e STMP, pH 9,5, a úmido e a seco 96
Tabela 21 – Propriedades de pasta dos amidos de mandioca modificados a seco com STPP e/ou STMP em relação à incorporação de fósforo no amido 99
Tabela 22 – Propriedades de pasta dos amidos de mandioca modificados a úmido com STPP e/ou STMP em relação à incorporação de fósforo no amido 99
Tabela 23 - Quantidade de fósforo incorporado aos amidos de batata-doce modificados com STPP e STMP, pH 9,5, a úmido e a seco 100
Tabela 24 – Propriedades de pasta dos amidos de batata-doce modificados a seco com STPP e/ou STMP em relação à incorporação de fósforo no amido 103
Tabela 25 – Propriedades de pasta dos amidos de batata-doce modificados a úmido com STPP e/ou STMP em relação à incorporação de fósforo no amido 103
Tabela 26 – Quantidade de fósforo incorporado aos amidos de mandioca e batata-doce modificados 104
Tabela 27- Grau de substituição (DS) dos amidos de mandioca e batata-doce fosfatados 105
Tabela 28- Propriedades de pasta dos amidos de mandioca e batata-doce modificados com STPP e/ou STMP em relação à incorporação de fósforo no amido 106
Tabela 29- Propriedades de gelatinização dos amidos modificados de mandioca e batata-doce 108
Tabela 30- Propriedades de retrogradação dos amidos modificados de mandioca e batata-doce 109
Tabela 31 – Liberação de água dos amidos 110
Tabela 32- Perfil de açúcares 111
Tabela 33 - Solubilidade dos amidos de mandioca e batata-doce 112
Tabela 34- Grau de polimerização (DP) 113
Tabela 35 – Transmitância de luz das pastas de amido de mandioca e batata-doce 113
Tabela 36 - Tamanho dos grânulos dos amidos nativos e modificados 116
Tabela 37 – Umidade e pH dos sorvetes 124

Tabela 38- Textura dos sorvetes 125
Tabela 39- Incorporação de ar (overrun) dos sorvetes 126
Tabela 40- Características de derretimento dos sorvetes produzidos com a utilização de amidos de mandioca modificados como substitutos de gordura 127
Tabela 41- Características de derretimento dos sorvetes produzidos com a utilização de amidos de batata-doce modificados como substitutos de gordura 128
Tabela 42- Características de derretimento dos sorvetes produzidos com maltodextrinas como substitutos de gordura 128
Tabela 43- Cor dos sorvetes avaliada em colorímetro Minolta CR-400 131
Tabela 44– Índice de aceitabilidade dos sorvetes 132

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1 – Raízes de mandioca 9
Figura 2 – Raízes de batata doce 11
Figura 3- Molécula de glicose 15
Figura 4– Amilose 16
Figura 5– Amilopectina 17
Figura 6- Modelo de *cluster* proposto para amilopectina 18
Figura 7- Estrutura do grânulo de amido 20
Figura 8 – Fases do sorvete 40
Figura 9 - Fluxograma do processo de obtenção do amido de batata-doce 49
Figura 10 - Perfil típico de viscosidade do amido 55
Figura 11 – Fosfatação a seco 60
Figura 12 – Fosfatação a úmido 60
Figura 13 – Maturação a 4ºC 68
Figura 14- Base para sorvete antes do batimento e incorporação de ar 68
Figura 15 – Batimento e incorporação de ar 69
Figura 16 – Embalagem do sorvete para posterior congelamento 69
Figura 17 **-** Aparato utilizado para teste de derretimento de sorvete 73
Figura 18- Grânulos de amidos de mandioca observados ao microscópio de luz 78
Figura 19- Grânulos de amidos de batata-doce observados ao microscópio de luz 78
Figura 20- Distribuição dos grânulos de amidos de mandioca e batata-doce 80
Figura 21 - Fotomicrografia de grânulos de amido de mandioca 80
Figura 22 - Fotomicrografia de grânulos de amido de batata-doce 81
Figura 23- Difractogramas de raios-X dos grânulos dos amidos de mandioca e batata-doce 82
Figura 24 – Gráfico da umidade inicial da reação de modificação relacionada com a incorporação de fósforo no amido..... 91

Figura 25 – Gráfico da viscosidade final em relação a umidade inicial da reação de modificação do amido 92
Figura 26- Gráfico da relação entre o tempo e a incorporação de fósforo no amido..... 94
Figura 27 - Gráfico da viscosidade final em relação ao tempo de reação 95
Figura 28- Gráficos da relação entre o tempo e a incorporação de fósforo no amido de mandioca modificado com 5% de STPP/1% de STMP (a), 5% de STPP (b) e 1% de STMP (c)..... 97
Figura 29- Gráficos da relação entre o tempo e a incorporação de fósforo no amido de batata-doce modificado com 5% de STPP/1% de STMP (a), 5% de STPP (b) e 1% de STMP (c)..... 101
Figura 30- Gráficos das relações entre a viscosidade máxima e viscosidade final e a incorporação de fósforo no amido de mandioca e de batata-doce 107
Figura 31- Gráfico da sinérese dos amidos nativos e fosfatados 111
Figura 32- Grânulos de amidos de mandioca nativo, fosfatado a úmido e fosfatado a seco, observados ao microscópio de luz 115
Figura 33- Grânulos de amidos de batata-doce nativo, fosfatado a úmido e fosfatado a seco observados ao microscópio de luz 115
Figura 34- Distribuição de tamanho de grânulos de amidos de mandioca nativo, fosfatado a úmido e fosfatado a seco observados ao microscópio de luz 116
Figura 35- Distribuição de tamanho de grânulos de amidos de batata-doce nativo, fosfatado a úmido e fosfatado a seco observados ao microscópio de luz 117
Figura 36- Fotomicrografia de grânulos de amido de mandioca nativo, fosfatada úmido e fosfatado a seco 118
Figura 37- Fotomicrografia de grânulos de amido de batata-doce nativo, fosfatado a úmido e fosfatado a seco 119
Figura 38- Difractogramas de raios-X dos grânulos dos amidos de mandioca fosfatados a úmido a seco 120
Figura 39- Difractograms de raios-X dos grânulos dos amidos de batata-doce fosfatados a úmido e a seco 121

Figura 40- Fotos dos sorvetes preparados com amidos de mandioca ou batata-doce fosfatados como substitutos de gordura 122
Figura 41- Fotos dos sorvetes preparados com maltodextrina com redução de 25 e 50% da gordura 123
Figura 42- Fotos dos sorvetes preparados com maltodextrina com redução de 75% da gordura 123
Figura 43- Gráficos do tempo em função do sorvete derretido 129
Figura 44- Gráfico de barras da aceitabilidade dos sorvetes 133

RESUMO

O mercado de amidos vem crescendo e se aperfeiçoando, levando à busca de produtos com características específicas que atendam às exigências da indústria. Neste contexto a produção de amidos modificados é uma alternativa. Atualmente se observa uma intensa competição entre os setores de desenvolvimento de produtos nas indústrias, para oferecer aos consumidores alimentos com baixos teores de gordura. Os amidos podem sofrer várias modificações com a finalidade de serem usados como substitutos de gordura, e os amidos modificados têm-se mostrado os mais promissores substitutos de gordura. Levando em conta a importância dos amidos para o mercado de alimentos e o interesse em produtos alimentícios com menor teor de gordura, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver substituintes de gorduras a partir de amidos de batata-doce e mandioca e avaliar o comportamento dos amidos modificados na formulação de sorvetes de massa com teores de gordura reduzidos. Para a modificação dos amidos de mandioca e batata-doce os reagentes utilizados foram tripolifosfato de sódio (STPP) e trimetafosfato de sódio (STMP) cedidos pela Astaris do Brasil S.A. Após ensaios prospectivos, definiram-se as melhores condições para a modificação dos amidos de mandioca e batata-doce. Os amidos foram fosfatados por via úmida e por via seca,

em pH 9,5 com porcentagem de 5% de tripolifosfato de sódio (STPP) e 1% de trimetafosfato de sódio (STMP). A fosfatação teve início à temperatura ambiente sob agitação constante e depois de 1 hora o amido foi transferido para bandejas de alumínio forradas com plástico poliéster e levados a estufa a 130ºC por 6 horas. Os amidos modificados foram analisados quanto as suas propriedades físicas e químicas, funcionais, reológicas e por difração de raios-X, além de serem observados em microscópio eletrônico de varredura. Houve maior incorporação de fósforo nos amidos de batata-doce modificados a seco. A incorporação de fósforo provocou um aumento nas viscosidades máximas e finais e a T_i de gelatinização reduziu para os amidos de mandioca e batata-doce modificados a úmido, enquanto para os amidos de mandioca e batata-doce modificados a seco apresentou um pequeno aumento. Para a elaboração dos sorvetes a gordura foi substituída pelos amidos fosfatados e por maltodextrinas, em proporções iguais, nas porcentagens de 25%, 50% e 75%. Os sorvetes foram analisados quanto as suas características de cor, derretimento, textura, incorporação de ar e aceitabilidade. Os sorvetes produzidos com a utilização de amidos de mandioca e batata-doce modificados como substitutos de gordura nas porcentagens de 75, 50 e 25% ficaram com aparência e cremosidade semelhantes aos sorvetes de massa industrializados, com índice de aceitabilidade variando de 75,6 a 85,6%.

DEVELOPMENT OF PHOSPHATED STARCHS FROM CASSAVA AND SWEET POTATO AND APPLICATION AS FAT SUBSTITUTE IN ICE CREAMS**.** Botucatu, 2009. 152 p. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: MARIANA SCHMIDT RECHSTEINER

Adviser: Prof. Dr. CLÁUDIO CABELLO

SUMMARY

The starch market comes growing and if perfecting, leading to the search of products with specific characteristics that take care of to the requirements of the industry. In this context the modified starch production is an alternative. Currently if it observes an intense competition enters the sectors of development of products in the industries, to offer to consuming foods with low texts of fat. The starches can suffer some modifications with the purpose to be used as substitute of fat, and the modified starches have revealed the most promising substitutes of fat. Taking in account the importance of starches for the food market and the interest in nourishing products with lesser text of fat, the present work had as objective to develop fat substitutes from cassava and sweet potato starches and evaluate the behavior of starches

modified in the ice cream formularization with reduced texts of fat. For the modification of cassava and sweet potato starches the used reagents had been sodium tripolyphosphate (STPP) and sodium trimetaphosphate (STMP) yielded by the Astaris of Brasil s.a. After preliminary assays, had defined the best conditions for the modification of cassava and sweet potato starches. The starches was phosphorylated by saw humid and for it saw dries, in pH 9,5 with percentage of 5% of sodium tripolyphosphate (STPP) and 1% of sodium trimetaphosphate (STMP). The phphorylation was in ambient temperature under constant agitation and after 1 hour the starch it was transferred to lined aluminum trays with plastic polyester and taken the greenhouse 130ºC for 6 hours. The modified starches were analyzed as to their physiochemical, functional, rheological properties and for x-ray diffraction, and scanning electron microscopy. It had greater incorporation of match in sweet potato starches modified the dry one. The incorporation of match provoked the one increase in maximum viscosities and final viscosities and the gelatinização it reduced for cassava and sweet potato starches modified the humid one, while for cassava and sweet potato starches modified the dry one it presented a small increase. For the elaboration of ice creams the fat was substituted by phosphorylated starches and maltodextrins, in equal ratios, the percentages of 25%, 50% and 75%. The ices cream had been analyzed how much to its characteristics of color, melting, texture, incorporation of air and acceptability. The ices creams produced with the modified cassava and sweet potato starch as fat substitute in the percentages of 75, 50 and 25% had been with similar appearance and cremosity to mass industrialized ice creams, with acceptability index varying between 75,6 and 85.6%.

KEYWORDS: Starch phosphates, fat substitutes, ice cream

1- INTRODUÇÃO

Um passo essencial nas pesquisas é o desenvolvimento de produtos que atendam às necessidades dos consumidores. O mercado de amidos vem crescendo e se aperfeiçoando, levando à busca de produtos com características específicas que atendam às exigências da indústria. A produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo desenvolvida há algum tempo com o objetivo de superar uma ou mais limitações dos amidos nativos, e assim, aumentar a utilidade deste polímero nas aplicações industriais.

A relação do consumo de gordura a doenças cardiovasculares provocou o interesse em produtos alimentícios com menor teor de gordura (ou mesmo gordura zero), dentro da indústria de alimento e entre o público em geral. Há uma crescente valorização dos produtos com quantidades reduzidas desse componente. Atualmente se observa uma intensa competição entre os setores de desenvolvimento de produtos nas indústrias, para oferecer aos consumidores alimentos com baixo teor de gordura (GIESE, 1992).

Segundo Jones (1996), produzir variantes de produtos com baixo teor de gordura (*low-fat*) com características sensoriais que se assemelham aos produtos padrão

(*full-fat*), com os quais os consumidores já estão habituados, é um desafio. A indústria de alimento durante os últimos anos investe recursos e esforços consideráveis nessa tarefa. Portanto, para o desenvolvimento com sucesso de produtos de baixo teor de gordura, é essencial compreender a multiplicidade das funções da gordura nos alimentos, e, neste contexto, examinar a matriz particular do alimento em que a gordura deve ser substituída.

O substituto de gordura ideal deve ser um composto de reconhecida segurança para a saúde e que apresente todas as propriedades funcionais e organolépticas das gorduras com significativamente menos calorias, sendo as propriedades mais importantes das gorduras: estabilidade térmica, emulsificação e aeração, lubricidade, além de contribuírem com sabor, cor e a capacidade de espalhar (CANDIDO & CAMPOS, 1996). De acordo com Cândido & Campos (1996), o sistema para substituição de gorduras deve ser composto de três ingredientes: um agente espessante para controle de fluxo e lubricidade; um agente de corpo solúvel para controlar a adsorção/absorção do alimento nos receptores da língua e um agente microparticulado, geralmente insolúvel para proporcionar suavidade (*smoothness*).

A maioria dos ingredientes que promovem a substituição parcial ou total da gordura nos alimentos pode ser classificada em três principais categorias: substitutos à base de proteínas, substitutos à base de gorduras (compostos sintéticos) e substitutos à base de carboidratos. O uso de cada um destes substitutos dependerá do tipo de alimento, do nível de substituição e da quantidade inicial de gordura. Eastman (1994) afirma que os derivados de amido de vários tipos têm-se mostrado os mais promissores substitutos de gordura.

Derivados de amidos podem sofrer várias modificações com a finalidade de serem usados como substitutos de gordura, são elas: hidrólises ácidas e/ou enzimáticas ou modificações químicas, incluindo ligações cruzadas e substituições (GIESE, 1996).

Amidos utilizados em alimentos são quimicamente modificados, principalmente, para aumentar a consistência da pasta. Modificações químicas envolvem a introdução de grupos funcionais na molécula do amido, resultando na alteração das propriedades físico-quimicas. Tais modificações do grânulo do amido nativo alteram profundamente o seu comportamento de gelatinização, pasta e retrogradação. Modificações no amido, que envolvem a alteração das características físicas e químicas do amido nativo para

melhorar suas características funcionais, são utilizadas para adaptar o amido às aplicações específicas do alimento (HERMANSSON & SVEGMARK, 1996).

As reações com diamidos fosfatados são consideradas as mais importantes utilizadas no preparo de amidos modificados para alimentos (LIM & SEIB, 1993). Segundo o Codex Alimentarius – FAO, o amido modificado é considerado um aditivo químico em alimentos e a legislação preconiza níveis de fósforo não superiores há 0,4%.

Os amidos fosfatados podem ser agrupados em duas classes: monoamido fosfato e diamido fosfato (amido com ligações cruzadas). Trimetafosfato de sódio (STMP) e Tripolifosfato de sódio (STPP), entre outros, são utilizados para esterificar diferentes cadeias de amilose e/ou amilopectinas e produzir dupla ligação nestes amidos para alimentos (WATTANCHANT et. al., 2003).

O reagente Trimetafosfato de sódio (STPM) é descrito por Kerr e Cleveland (1962) como um eficiente agente de produção de ligações cruzadas e amidos éster fosfato com ligações cruzadas têm propriedade que são de grande interesse para a indústria alimentícia, pois são mais resistentes a gelatinização e maior estabilidade térmica de pasta.

Os objetivos deste trabalho foram: o desenvolvimento de substituintes de gorduras a partir de amidos de batata doce e mandioca, que apresentem propriedades funcionais e organolépticas das gorduras e segurança para a saúde do consumidor; a aplicação e avaliação do comportamento dos amidos modificados utilizados na formulação de sorvetes de massa com teores de gordura reduzidos; e a disponibilização desta tecnologia às agroindústrias de processamento de mandioca e batata-doce para que possam oferecer ao mercado produtos de maior valor agregado e de intensa utilização nas indústrias de alimentos.

2- REVISÃO DE LITERATURA

2.1- Matéria-prima

As culturas de tuberosas incluem um grande número de plantas com bulbos, raízes e tubérculos, que são extensamente utilizadas na culinária e, portanto, de expressão econômica e cultural em nosso país. As raízes e tubérculos pertencem à classe de alimentos que proporcionam, basicamente, energia na dieta humana, em forma de carboidratos. Unido (1984) afirma que raízes tuberosas imaturas contem menor conteúdo de amido do que raízes tuberosas de plantas maduras, ao passo que raízes tuberosas de plantas que passaram do estagio de maturidade, tornam-se fibrosas e, eventualmente, esponjosas.

Destaca-se o elevado teor de umidade que caracterizam esses materiais, o que facilita o processamento, mas também a deterioração pós-colheita, o que faz a maioria dessas matérias-primas muito perecíveis.

Quando se analisa a literatura disponível sobre as tuberosas, observa-se que pouco foi feito para aumentar o leque de aplicações destas culturas. A maioria das tuberosas é consumida apenas cozida ou frita, e assim mesmo, mais como uso regional.

2.1.1- Mandioca (*Manihot esculenta*)

Historicamente, a cultura da mandioca teve papel importante em todos os períodos do Brasil desde colônia e poderá, ainda, ser um dos alicerces de um desenvolvimento sustentável. Sua origem esta ligada às origens dos índios da América do Sul. Entre os séculos XVI e XIX a alimentação do brasileiro, de um modo geral, e, sobretudo nas áreas em que mais se fez sentir a influência indígena, sustentava-se basicamente na cultura e no consumo da mandioca e da cana-de-açúcar segundo suas diferentes maneiras de preparo. Não há necessidade de solos muito férteis e de técnicas refinadas para a cultura, manipulação e transformação da mandioca, o que contribuiu na sua incorporação ao regime alimentar do brasileiro (Aguiar, 1982). A Figura 1 mostra raízes de mandioca.



Figura 1 – Raízes de mandioca.

Conceição (1987) cita que a mandioca é cultivada em todas as regiões tropicais, entre as latitudes de 30°N e 30°S, situando-se em varias delas como principal planta de subsistência e economia.

O Brasil, com aproximadamente 2 milhões de hectares, é um dos maiores produtores mundiais de mandioca, com uma produção de 24 milhões de toneladas de raízes frescas (IBGE, 2008).

Cereda (2002) cita que a mandioca é uma espécie de grande importância econômica, embora seu consumo de certo modo concentre-se no Nordeste, no Norte e no Centro-Oeste, ela está presente em todo o território nacional. Mandioca, aipim ou macaxeira são alguns nomes vulgares dessa euforbiácea, vegetal com uma grande variedade de exemplares.

A mandioca é um alimento básico de milhões de habitantes dos trópicos de todo o mundo. No Brasil, é cultivada em quase todas as regiões, sendo utilizada principalmente sob a forma de farinha e outros produtos industrializados. Apesar de não existirem dados estatísticos, o consumo de mandioca de mesa no Brasil é muito grande. A maior parte dessa mandioca é produzida em culturas de "fundo de quintal", cuja produção não passa por processo organizado de comercialização (CARVALHO et al., 1995).

A cultura da mandioca tem um papel importante tanto como fonte de energia para alimentação humana e animal, quanto como geradora de emprego e de renda, notadamente, nas áreas pobres da região Nordeste no Brasil. Estima-se que a atividade mandioqueira proporcione uma receita brutal anual equivalente a 2,3 bilhões de reais (IBGE, 2005).

Segundo o IBGE (2005), a produção nacional dessa cultura, na safra 2005, foi estimada em 26,4 milhões de toneladas, com rendimento médio de 13,86 toneladas de raízes por hectare. Dentre os principais estados produtores, destacam-se: Pará (17,01%), Bahia (16,84%), Paraná (15,53%), Maranhão (5,81%), São Paulo (4,15%) e Rio Grande do Sul (4,14%). Na distribuição da produção pelas regiões brasileiras, a região Nordeste destaca-se com produção de 36,56%, porém com rendimento médio de apenas 11,05 t/ha. As regiões Norte e Nordeste destacam-se como principais consumidoras, sendo a produção essencialmente utilizada na dieta humana, na forma de farinha. Nas regiões Sul e Sudeste, em que os rendimentos médios são de 17,71 t/ha e 18,71 t/ha, respectivamente, a maior parte da produção é orientada para a indústria, principalmente nos estados do Paraná, São Paulo, Minas Gerais e Mato Grosso do Sul.

De acordo com Cardoso & Leal (1999), as mudanças nos hábitos alimentares, associada ao aumento de renda per capta brasileira vem resultando em redução de consumo de farinha. O amido da mandioca e seus produtos derivados têm sido utilizados em produtos amiláceos para alimentação humana ou como insumos em diversos ramos industriais.

São nesses mercados que ocorrem a maior agregação de valor e se encontram as maiores perspectivas para o desenvolvimento da atividade mandioqueira. A expressiva produção e oferta de amido originário da mandioca levam-na a constituir em outra fonte de matéria-prima para produção de produtos de maior valor agregado.

A mandioca apresenta elevado teor de amido e baixos teores de gorduras, proteínas e cinzas (KEARSLEY; TABIRI, 1979).

2.1.2- Batata-doce (*Ipomoea batata*)

A batata-doce é a raiz de uma planta rasteira, nativa do continente americano, que cresce sem exigir cuidados especiais para o cultivo. A batata-doce é uma planta de clima tropical ou subtropical, também cultivada em regiões temperadas. A Figura 2 mostra raízes de batata-doce.



Figura 2 – Raízes de batata doce.

Miranda et al. (1984) afirmam que a batata-doce é uma planta de fácil cultivo, rústica e de reduzido custo de produção. Seus tubérculos aparecem como um importante componente da dieta de populações rurais em diferentes regiões do mundo. Apresenta-se como uma boa fonte de carboidratos, minerais e vitaminas, podendo ainda ser utilizada no preparo de doces, na extração de amido ou na produção de álcool.

A batata-doce é uma das tuberosas mais populares do Brasil, sendo consumida na forma assada ou cozida e industrializada na forma de doces. A área cultivada de batata-doce no mundo é de 8.867 ha sendo a terceira tuberosa mais cultivada. No Brasil a área cultivada foi de 18.000 hectares em 1998, com produção de 270.000 toneladas, sendo que o estado de São Paulo foi responsável por 12% da produção (CAMARGO FILHO et al., 2001).

A batata-doce é cultivada em regiões, localizadas desde a latitude de 42ºN até 35ºS, desde o nível do mar até 3000m de altitude. É cultivada em locais de clima diverso como o das Cordilheiras dos Andes; em regiões de clima tropical, como o da Amazônia; temperado, como no Rio Grande do Sul e até desértico, como o da Costa do Pacífico. Segundo Calegari (1992) a batata-doce é cultivada principalmente por pequenos produtores rurais, em sistemas agrícolas com reduzida entrada de insumos. Conforme IBGE, seu cultivo é realizado em praticamente todos os estados brasileiros, com uma produtividade media de cerca de 10,5 t/ha. Dentre as hortaliças, a batata-doce ocupa o terceiro lugar em área plantada, logo após a batata inglesa e a cebola.

No Brasil, o investimento na cultura de batata-doce é muito baixo, e o principal argumento contrário ao investimento em tecnologia é que a lucratividade da cultura é baixa. Isso decorre do pequeno volume individual de produção, ou seja, os produtores ainda tendem a cultivar batata-doce como cultura marginal. Vários fatores, entre eles a ocorrência de doenças e pragas, tecnologia de produção inadequada e a falta de cultivares selecionadas são responsáveis pela baixa produtividade média brasileira, que está em torno de 8,7 t/ha. Entretanto, produtividade superior a 25 t/ha pode ser facilmente alcançada, desde que a cultura seja conduzida com tecnologia adequada (EMBRAPA, 2009).

Silva, Lopes & Magalhães (2002), relatam que a cultura da batata-doce sofre um declínio constante desde os anos 70, apresentando uma produção anual em torno de 500.000 toneladas/ano em 2001. Estes pesquisadores afirmam que sua valorização passa necessariamente pela apresentação em outras formas ao mercado consumidor. A produção agrícola mostra perdas da ordem de 25% na seleção das raízes no campo para ser comercializada na forma in natura. Essa restrição na comercialização da batata-doce é devido a alguns entraves: aparência ruim, formação de manchas, difícil preparo na culinária e conseqüentemente pouca valorização da cultura. Com o desenvolvimento de novos produtos e tecnologias de processamento pode-se agregar valor à cultura.

A composição da mandioca e da batata-doce varia muito com a espécie, idade e condições de cultivo. A Tabela 1 mostra a composição da mandioca e batata-doce.

Tabela 1 **-** Composição centesimal, em base seca, da mandioca e batata-doce.

	Mandioca[1]	Batata-doce[2]
Amido (%)	90,1	83
Proteína (%)	1,5	2,9
Fibra (%)	5,6	3,8
Gordura (%)	0,3	0,8
Açúcares (%)	0,7	7,8
Cinzas (%)	1,8	1,7
Outros (%)	-	-

Fontes: [1] Mendes (1992), [2] Kohyama; Nishinari (1992).

2.2- Amido

Fécula e amido são sinônimos. A Legislação brasileira define amido como o produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais, e fécula, como o produto amiláceo das partes subterrâneas comestíveis: tubérculos, raízes e rizomas. A diferença de nominação indica a origem do produto amiláceo, uma diferenciação tecnológica, e não de composição química (ABAM, 2004).

O amido é a principal substância de reserva nas plantas superiores e fornece de 70 a 80% das calorias consumidas pelo homem. A matéria-prima é disponível em quantidades suficiente e os processos industriais permitem que o amido seja extraído com elevada pureza. Trata-se de uma matéria-prima renovável e não tóxica (VAN DER BURGT et al., 2000). A produção total mundial esta estimada entre 25 e 45 milhões de toneladas por ano

(LILLFORD, 1997). Entre a matéria-prima para sua extração destacam-se as raízes e tubérculos, e os cereais.

De acordo com Whistler e Daniel (1984), o amido é constituinte da maioria das plantas superiores, sendo acumulado transitoriamente nos cloroplastos durante o dia, quando a fotossíntese excede a demanda de assimilação pela planta, e transladado durante a noite para outras partes da planta, na forma de açucares. Órgãos de reserva da planta, tais como semente, raízes e frutos, mantém o amido armazenado para ser consumido na germinação e desenvolvimento de uma nova planta.

O amido, que se apresenta na forma de discretos grânulos com forma e tamanho dependente da sua fonte botânica, é composto basicamente por dois tipos de macromoléculas: amilose e amilopectina. O amido deve muito de sua funcionalidade a estas duas macromoléculas, assim como à organização física das mesmas dentro da estrutura granular (BILIADERIS, 1991). A amilopectina é a estrutura responsável pela cristalinidade dos grânulos de amido e ao contrário da amilose, possui uma estrutura altamente ramificada.

O amido apresenta características físicas e químicas e qualidade nutricional superiores quando comparado com outros carboidratos (WHISTLER & BEMILLER, 1997). Suas características físico-químicas e funcionais estão relacionadas às características estruturais do grânulo as quais dependem da fonte botânica, do local e das condições de crescimento, entre outras (HERMANSSON & SVEGMARK, 1996; SLATTERY; KAVAKLI; OKITA, 2000).

Segundo Cabello (1995), o amido apresenta diferentes propriedades conforme a origem botânica, notadamente na forma e tamanho dos grânulos, na proporção entre amilose e amilopectina, capacidade de absorção de água e temperatura de gelatinização.

2.2.1- Composição do amido

A composição do amido depende de vários fatores, como a variedade e condições climáticas. As condições de estocagem da matéria-prima também podem

influenciar alguns componentes, como a quantidade de açúcar (KEARLEY & DZIEDZIC, 1995).

Quimicamente, pode-se afirmar que o amido é um polímero formado pela reação de condensação de moléculas de α-glicose com eliminação de água. Amidos são polissacarídeos, ou seja: carboidratos que, por hidrólise, originam uma grande quantidade de monossacarídeos. São polímeros naturais. Portanto, os polissacarídeos são macromoléculas formadas pela união de muitos monossacarídeos.

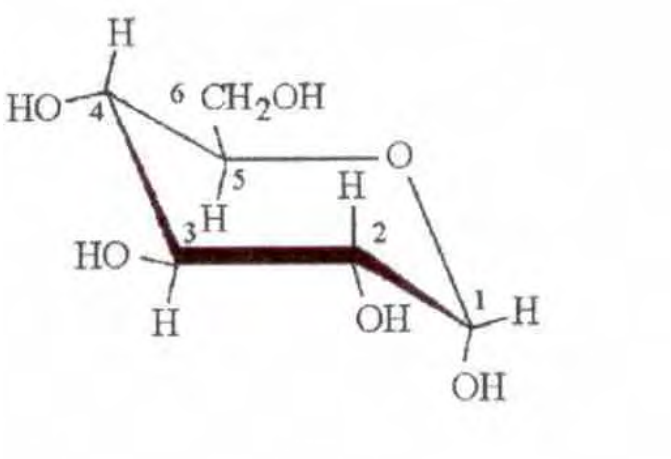


Figura 3- Molécula de glicose. Fonte: Swinkels (1985).

Os grânulos de amido são misturas heterogêneas de duas macromoléculas, amilose e amilopectina, que diferem entre si no tamanho molecular e grau de ramificação (MIZUKAMI et. al, 1999). A maioria dos amidos contém 20-30% de amilose e 70-80% de amilopectina (WURZBURG, 1986). A proporção entre amilose e amilopectina varia de acordo com a fonte botânica. De acordo com Swinkels (1985), amido de batata com aproximadamente 21% e amido de mandioca com 17% possuem baixo conteúdo de amilose quando comparados aos 28% dos amidos de milho e trigo.

- Amilose:

É um polímero linear constituído de unidades de D-glicose, unidas entre si por ligações tipo α- 1,4 com uma extremidade redutora e uma não redutora.

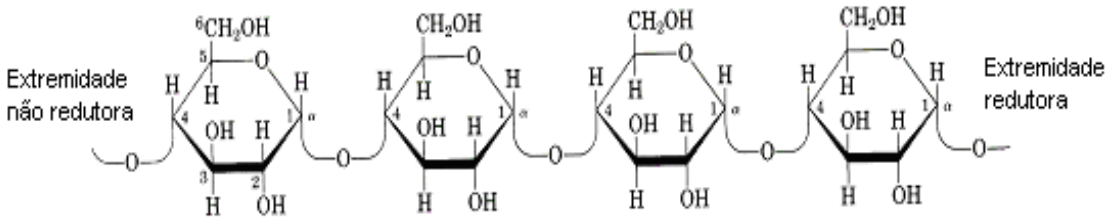


Figura 4– Amilose. Fonte: Thomas; Atwell (1999).

A amilose possui facilidade para adquirir uma conformação helicoidal, pois as cadeias de α-D-glicose costumam enrolar-se em espiral, formando uma estrutura na qual a hélice é formada por pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das moléculas. O interior da α-hélice contém somente átomos de hidrogênio (lipofílico), enquanto os grupos hidroxila posicionam-se no lado externo da mesma. A hélice consiste em média de 6 resíduos de glicose por volta (0.8nm) e uma cavidade hidrofóbica com diâmetro de 0,5nm (HOOVER, 2000). A amilose apresenta massa molecular de 1,5 x 105-106 Da e tamanho médio da cadeia de aproximadamente 103 unidades de glicose.

A amilose forma complexo com o iodo, gerando coloração azul e é instável em soluções aquosas diluídas, formando um retículo pela propriedade de retrogradação (BILIADERIS, 1991).

Outra característica bem conhecida da amilose é sua habilidade de formar gel depois do grânulo de amido ter sido cozido, isto é, gelatinizado. Este comportamento é evidente em certos amidos que contêm alto teor de amilose. Amido de trigo, arroz e particularmente o amido de milho com alto teor de amilose, isolado de plantas híbridas de milho, são usualmente considerados amidos gelatinizantes. A formação do gel decorre principalmente da reassociação (chamado de retrogradação) dos polímeros de amido solubilizados depois de cozidos e pode acontecer bem rapidamente com polímeros de cadeia linear (VIEIRA, 2004).

- Amilopectina:

A amilopectina é formada por cadeias curtas de amilose, ligadas entre si de modo a formar uma estrutura ramificada. Estas ramificações são formadas por ligações α- 1,6, com média de uma a cada 18 a 28 unidades de glicose da cadeia de amilose, de forma

que uma molécula de amilopectina contém entre 4-5% deste tipo de ligação (MANNERS & MATHESON, 1981).

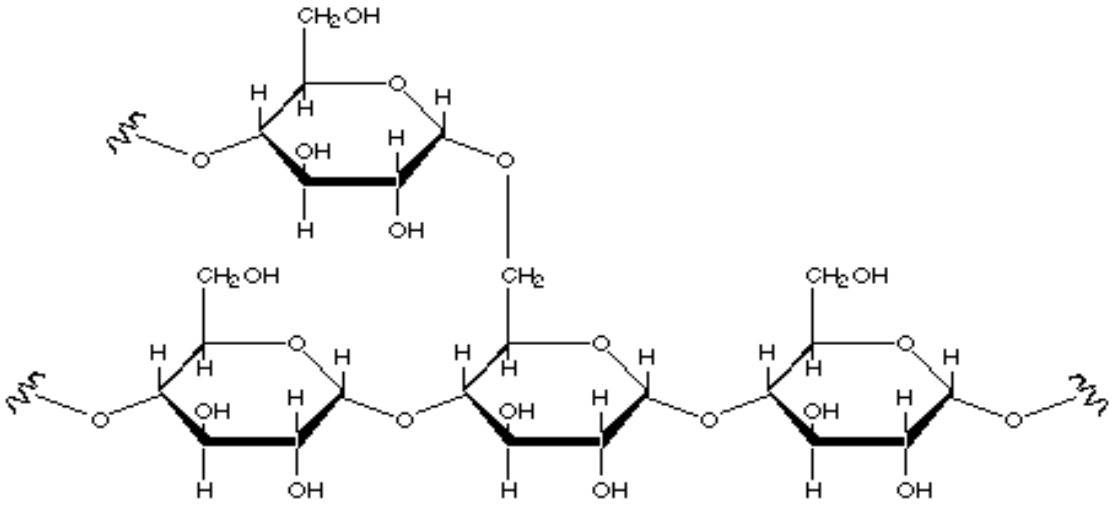


Figura 5– Amilopectina. Fonte: Thomas; Atwell (1999).

Em presença de iodo a amilopectina gera uma coloração avermelhada e é estável em soluções aquosas diluídas (BILIADERIS, 1991).

A amilopectina apresenta um grau de polimerização de cerca de 104 – 105, massa molecular da ordem de 50-500 x 10^6 Da e o comprimento das ramificações é variável, mas é comum apresentarem entre 20 e 30 unidades de glicose (BILIADERIS, 1991; WURZBURG, 1986).

A estrutura da amilopectina tem sido estudada pelo modelo de *clusters*, o qual tem sido o mais aceito, conforme mostra a Figura 6. A molécula de amilopectina consiste de uma cadeia principal C que carrega o grupo redutor da molécula e numerosas cadeias ramificadas denominadas A e B. As cadeias A são conectadas às cadeias B ou C por ligações do tipo α(1-6), mas não possuem ramificações. Cadeias B são aquelas conectadas às outras cadeias também por ligações α(1-6) e possuem uma ou mais cadeias A ou B ligadas a ela através de ligações α(1-6). A relação entre as quantidades de cadeias tipo A e B é um importante parâmetro definido como grau de ramificação (HOOVER, 2001).

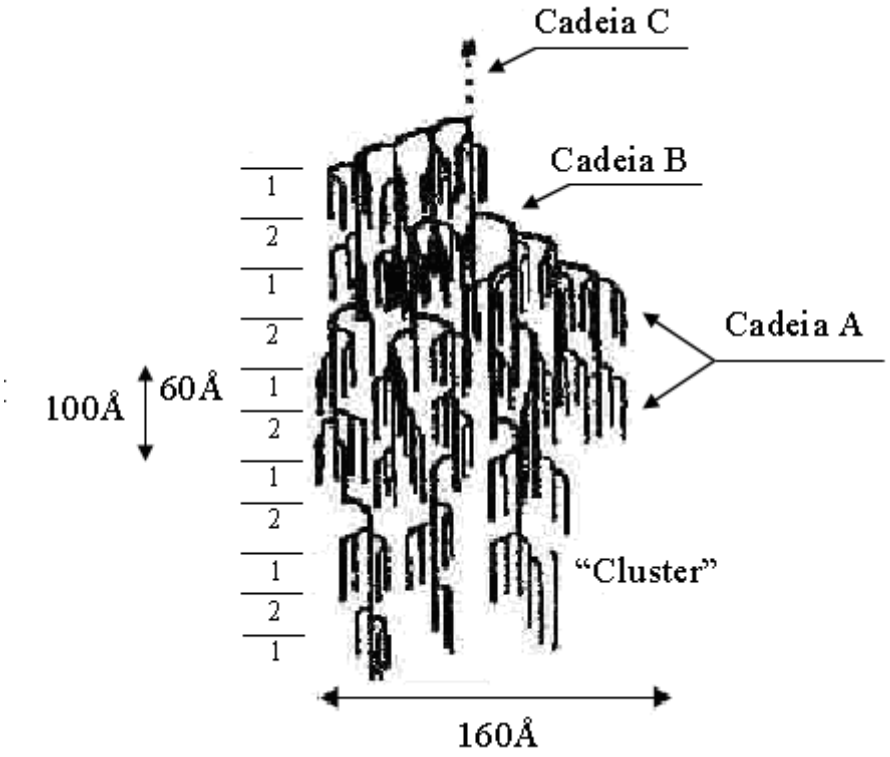


Figura 6- Modelo de *cluster* proposto para amilopectina. Fonte: French (1984).

A disposição de amilose e amilopectina dentro do grânulo de amido ainda não é completamente compreendida. O empacotamento desses dois polímeros no grânulo de amido nativo não ocorre ao acaso. No entanto, quando aquecido na presença de água a estrutura de grânulo torna-se menos ordenada. Essa perda na organização interna ocorre em diferentes temperaturas para diferentes tipos de amidos. Dependendo do amido, se for aquecido em água indefinidamente, o grânulo aumenta até que sua estrutura finalmente se desintegre e a amilose juntamente com a amilopectina sejam liberadas na suspensão aquosa. O conteúdo desses polissacarídeos afeta a arquitetura do grânulo de amido, as propriedades de pasta e gelatinização e os atributos texturais, podendo afetar sua aplicação em alimentos industrializados (YUAN et al., 1993; THOMAS & ATWELL, 1999).

A funcionalidade dos amidos está diretamente relacionada a essas duas macromoléculas e também à organização física das mesmas, dentro da estrutura granular (BILIADERIS, 1991).

Além da amilose e amilopectina, os grânulos de amido também contêm umidade, lipídios, proteínas e minerais (KEARLEY & DZIEDZIC, 1995). As proteínas e cinzas aparecem em pequena quantidade em amidos de tubérculos e não chegam a alterar as propriedades funcionais (HOOVER, 2001).

2.2.2- Estrutura do amido

Nas células vegetais, os grânulos de amido são formados dentro de estruturas especiais denominadas amiloplastos, envolvidos por uma matriz protéica denominada estroma. 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, 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). Hoover (2001) também verificou o tamanho e a forma dos grânulos de amido de alguns tubérculos. O tamanho dos grânulos de mandioca variou de 5 a 40 μm e a forma pode ser classificada como redonda.

O grânulo de amido é birrefringente, e sob luz polarizada, apresenta uma típica cruz de malta, que pode ser cêntrica ou excêntrica. Entretanto, a birrefringência não implica necessariamente em uma forma cristalina e sim em um alto grau de organização molecular nos grânulos (ZOBEL et. al. 1988). Os grânulos de amido estão organizados em regiões cristalinas e amorfas. Estudos mostram que a amilopectina é a responsável pela cristalinidade do amido, não existindo evidências de que a amilose participe dessas regiões. Em amidos provenientes de raízes e tubérculos, a região cristalina é constituída das frações

lineares da amilopectina, enquanto que os pontos de ramificação e a amilose são os principais componentes das regiões amorfas (PARKER & RING, 2001). As cadeias de amilopectina também são organizadas em duplas hélices, formando, ao mesmo tempo, uma estrutura arborescente. Dos numerosos modelos de representação da estrutura da amilopectina propostos, os mais recentes são chamados de "modelos *clusters*", em cacho (IMBERTY *et al.*, 1991).

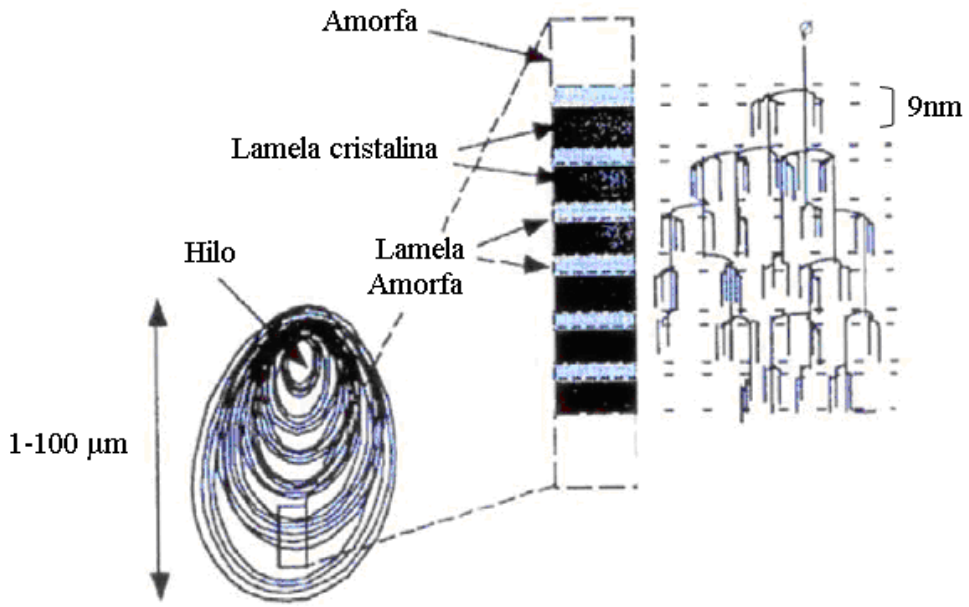


Figura 7- Estrutura do grânulo de amido. Fonte: Gallant et. al. (1997).

A amilose e a amilopectina são depositadas em camadas sucessivas e se superpõem ao redor de um núcleo chamado de hilo (BILIADERIS, 1991). Isso confere ao amido um caráter semicristalino, com regiões mais ordenadas (cristalinas) onde se concentra a amilopectina, e regiões amorfas, nas quais as cadeias poliméricas estão menos ordenadas, as quais são constituídas pela amilose (GALLIARD & BOWLER, 1987; IMBERTY et al., 1991). As áreas cristalinas do amido mantêm a estrutura do grânulo, controlam o seu comportamento na presença de água e os tornam mais ou menos resistentes aos ataques químicos e enzimáticos. A zona amorfa dos grânulos é a região menos densa, mais suscetível aos ataques

enzimáticos e a que absorve mais água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização (BILIADERIS, 1991).

Por apresentarem estruturas cristalinas, os grânulos de amido proporcionam padrões específicos de cristalinidade. De acordo com Hoover (2001), a maioria dos amidos de tuberosas e raízes exibe o padrão tipo B com picos que são amplos e fracos com duas reflexões principais centradas em 5,5º e 17,2º a 2Θ. Os padrões tipo A, apresentado principalmente em amidos de cereais, possuem 2 picos entre 16 e 18º e uma nas proximidades de 23º a 2 Θ (GALLANT et al., 1982). Os tipos A e B representam as verdadeiras formas cristalinas do amido. O padrão tipo C é tido como superposição dos padrões A e B (BULEÒN et al., 1998). As classificações Ca, Cb e Cc são baseadas na extensão de suas semelhanças aos tipos A e B (HOOVER, 2001). Imberty et al. (1991), propuseram que as duplas hélices em ambos os tipos A e B são idênticas, mas o modo de empacotamento e o teor de água são diferentes.

Os padrões A e B diferem entre si quanto à forma dos cristais e quanto ao conteúdo de água. Os amidos tipo B são formados em órgãos de plantas oriundas de ambientes com alta umidade e baixa temperatura. Em baixas condições de umidade e altas temperaturas, os amidos tipo B podem ser convertidos irreversivelmente para amidos tipo A, devido à falta de água e à reorganização das duplas hélices. A passagem do padrão A para o B só é possível se os grânulos de amido forem inteiramente destruídos e então recristalizados em um novo sistema que possuirá nível diferente de organização (COLONNA et. al., 1992).

Uma vez que a estrutura do padrão A, mais estável, parece ser mais densa do que o padrão B, seria esperado que o padrão A demonstrasse maior resistência ao ataque enzimático. Entretanto, observa-se que os grânulos de amido que apresentam padrão de difração tipo B e C tendem a ser mais resistentes a amilases pancreáticas (ENGLYST et. al., 1992).

Após a gelatinização dos grânulos de amido, um padrão tipo V pode aparecer. Este padrão se deve às frações de amilose que se complexam com ácidos graxos, fosfolipídeos ou outras moléculas polares (ENGLYST et. al., 1992).

A compreensão da estrutura dos grânulos de amido é importante no entendimento de suas propriedades físico-químicas, as quais determinam o seu comportamento nos mais diversos processos industriais.

2.2.3- Propriedades do amido

Grânulos de amidos nativos são insolúveis em água abaixo da temperatura de gelatinização. Eles expandem um pouco em água fria (10 a 20%) devido à difusão e absorção de água dentro das regiões amorfas, entretanto, esta expansão é reversível pela secagem (BILIADERIS, 1991). Nas zonas amorfas, os componentes que expandem são a amilose e um pouco da amilopectina. Essa expansão é limitada por ser severamente restringida pelas camadas essencialmente contínuas de amilopectina cristalina (MORRISON, 1995).

A determinação do poder de inchamento e solubilidade é realizada em temperaturas elevadas, promovendo a quebra de pontes de hidrogênio. As moléculas de água fixam-se deixando livres grupos hidroxila e os grânulos continuam a intumescer, resultando no aumento da solubilidade do amido (LIMBERGER et al., 2008). A consequência direta do intumescimento é o aumento na solubilidade, claridade e viscosidade da pasta de amido (DINIZ, 2006). Com o aquecimento do sistema, ocorre um aumento na capacidade de absorção de água, sendo esta uma característica muito importante, uma vez que a qualidade de um alimento está frequentemente associada á retenção de água pelos grânulos de amido expandido (ASQUIERI, 1990). Poder de inchamento e solubilidade variam de acordo com a fonte dos domínios amorfos e cristalinos (SINGH et al., 2003).

Os amidos de raízes e tubérculos possuem baixa temperatura de pasta, baixa resistência ao atrito mecânico e baixa tendência a retrogradação quando comparados com amido de cereal normal, sendo estas propriedades atribuídas à ausência de lipídeos e fosfolipídeos (LIM et. al., 1994).

O amido de mandioca possui um alto grau de inchamento, resultando em alto pico de viscosidade seguido de rápida quebra no gel. Durante o período de resfriamento, sua consistência aumenta um pouco, indicando baixo potencial para formação de gel. A tendência à retrogradação do amido de mandioca pode ser determinada pela afinidade dos grupos hidroxilas de uma molécula para outra ocorrendo principalmente entre as moléculas de amilose, e sua baixa tendência a retrogradação pode ser devida ao peso molecular da fração de amilose (RICKARD et. al., 1991).

Gelatinização e retrogradação do amido são duas importantes propriedades funcionais deste carboidrato. Propriedades funcionais do amido podem variar devido à relação entre amilose e amilopectina, cristalinidade do amido, distribuição do tamanho granular e as quantidades de constituintes menores (fósforos, lipídios, proteínas e enzimas) (BAIK et al. 1994). Tester e Debon (2000) definiram gelatinização como sendo o termo usado para descrever os eventos moleculares associados ao aquecimento do amido em água. O amido é convertido de um estado semicristalino para um estado amorfo. O colapso (ruptura) da ordem molecular dentro do grânulo de amido é manifestado em mudanças irreversíveis nas propriedades tais como inchaço granular, fusão de cristais, perda da birrefringência e solubilização do amido (THOMAS & ATWELL, 1999).

Além das propriedades de pasta, as propriedades térmicas dos amidos determinadas por Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) também podem ajudar a determinar sua funcionalidade (KRIEGER et al., 1997). Cada amido tem suas temperaturas características de gelatinização (temperatura inicial (To), de pico (Tp), de conclusão (Tc) e entalpia de gelatinização (ΔH) (TESTER, 1997). Noda et al. (1996) concluíram que esses parâmetros do DSC são influenciados, principalmente pela arquitetura molecular da região cristalina, o que corresponde à distribuição das cadeias curtas de amilopectina (DP 6-12), e não pela razão entre amilose e amilopectina da região cristalina. Esses autores mostraram que em estudos de amidos de batata doce e trigo, os resultados de t0, tp, tf e ΔH eram baixos e refletiam a presença abundante de cadeias curtas de amilopectina.

A gelatinização é representada pelo intervalo de temperatura (tf - t0) e quando a temperatura final é alcançada, as duplas hélices já estão dissociadas. Altas temperaturas de transição são o resultado de um alto grau de cristalização, que indica elevada estabilidade estrutural e maior resistência a gelatinização (SINGH et al., 2003). A retrogradação descreve as mudanças que ocorrem durante o resfriamento e armazenamento de produtos que contenham amido. Basicamente, se refere à associação e recristalização do amido em água, que ocasiona precipitação, formação de gel firme e mudanças na consistência e opacidade do gel. O efeito negativo da retrogradação mais comum que ocorre em produtos processados é o decréscimo da estabilidade do produto, que diminui o tempo de armazenamento do mesmo (HERMANSSON & SVEGMARK, 1996).

2.2.4- Utilização do amido na indústria alimentícia

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 & FRANCO, 2005).

BeMiller (1997) afirma que cada amido é único e que quando se reconhece isso abrem-se 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.

Freqüentemente, 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 deva 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 açucares, com 47,2%. Os amidos nativos, com 42,8%, ocupam a segunda posição, muito a frente dos modificados com 9,4%. Ao contrario 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 especificas.

Cereda (2001) enfatiza 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 visco elasticidade 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;
- Adicionar grupamentos hidrofóbicos e introduzir poder emulsificante.

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 conseqüência, os desafios da pesquisa devem privilegiar a estabilidade a ciclos de congelamento/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.

2.3- Substituição da gordura nos alimentos

As gorduras nos alimentos têm três funções básicas: agem como uma fonte de ácidos graxos essenciais; agem como portadores para as vitaminas solúveis em gorduras (A, D, E e K); e são uma fonte importante da energia. Do ponto de vista nutritivo, somente as duas primeiras funções podem ser considerados como essenciais, porque outros nutrientes (carboidratos e proteínas) podem agir como fontes da energia (JONES, 1996).

As propriedades mais importantes das gorduras são: estabilidade térmica, emulsificação e aeração, lubricidade, além de contribuírem com o sabor, cor e a capacidade de espalhar.

A gordura constitui ingrediente importante para os aspectos sensoriais e tecnológicos dos alimentos. Está associada com a percepção do aroma, da cremosidade, do sabor e com a sensação de saciedade após as refeições (NEY, 1988). Importantes compostos como, ácidos graxos essenciais, drogas lipofílicas, precursores de prostaglandinas e as

vitaminas lipossolúveis A, D, E e K são de natureza lipídica (SLESINSKI, SUBAR & KAHLE, 1995).

O substituto de gordura ideal seria um composto seguro que apresentasse todas as propriedades funcionais das gorduras, mas com baixo teor calórico. Infelizmente esse composto não existe, embora estejam disponíveis no mercado diversos produtos com algumas dessas propriedades e que na correta combinação e proporção permitem o desenvolvimento de grande número de produtos alimentícios (CÂNDIDO & CAMPOS, 1996; ADA, 2005).

A Tabela 2 mostra as funções da gordura em diferentes tipos de alimentos.

Tabela 2- Funções da gordura em diferentes tipos de alimentos.

Alimentos assados	Sabor e aroma, viscosidade, textura, arejamento, maciez, fermentação, lubrificante, manipulação de pasta, estabilidade no misturador.
Molhos de salada	Sabor e aroma (salinidade e acidez), viscosidade (consistência e resistência ao estresse), sabor e aroma de ovo, estrutura granulosa, maciez, arejamento, sensação na boca, emulsão, aparência superficial, facilidade de espalhamento.
Produtos lácteos	Sabor e aroma (salinidade e acidez), viscosidade (consistência e resistência ao estresse), maciez, cremosidade, sensação na boca, saciedade, facilidade para derreter, emulsão, arejamento, aparência superficial.
Carnes	Sabor e aroma, sensação na boca, suculência, firmeza, saciedade, manipulação, emulsão, transferência de calor.
Sobremesas geladas	Sabor e aroma, viscosidade (consistência), sensação na boca, cremosidade, facilidade para derreter, aparência superficial, encolhimento.
Cobertura de bolos Recheios	Viscosidade, sensação na boca, maciez, facilidade para derreter, arejamento, espalhamento, emulsão.
Molhos, caldos, sopas	Sabor e aroma (salinidade), sensação na boca, maciez.

Fonte: YacKel e Cox (1992).

A formulação de produtos com baixo teor de gordura requer a reformulação dos produtos tradicionais, algumas vezes com a adição de um novo ingrediente. O substituto de gordura deve conferir uma ou várias características sensoriais tais como cremosidade e maciez. O corpo, aderência e firmeza do produto podem ser desenvolvidos com a adição de maltodextrinas, xaropes de milho e gomas. Emulsificantes são adicionados para interagir com os carboidratos e proteínas a fim de modificar a maciez, reduzir a retrogradação e conferir lubrificação. Os flavorizantes são adicionados para substituir o perfil propiciado pela gordura (YACKEL & COX, 1992).

Os substitutos de gorduras podem ser classificados, segundo a American Dietetic Association (ADA, 2005), como *fat substitutes*, *fat analogs*, *fat extenders* e *fat mimetics*. *Fat substitutes* são ingredientes que se assemelham às gorduras e óleos convencionais e podem substituí-los completamente. São produzidos a base de gorduras e muitas vezes estáveis nas temperaturas de cozimento e de frituras. *Fat analogs* são compostos com muitas características da gordura, mas podem alterar a digestibilidade e o valor nutricional do alimento. *Fat extenders* otimizam a funcionalidade da gordura existente no alimento, permitindo o uso de menor quantidade de gordura no produto. *Fat mimetics* são ingredientes que imitam uma ou mais funções sensoriais e físicas da gordura no alimento. Elaborados a base de carboidratos, proteínas, ou componentes de gorduras podem ser usados isoladamente ou em combinação, fornecendo de zero a nove kcal/g. Não devem ser empregados em frituras, pois absorvem água e estão sujeitos a sofrer escurecimento em função do calor elevado.

A utilização dos substitutos de gordura produzidos a base de proteínas, carboidratos e lipídeos, ou de sua combinação, depende do tipo de alimento, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Utilização de substitutos de gordura.

Alimentos	Substitutos de gordura		
	Carboidratos	Proteínas	Gorduras
Produtos de panificação	Fibras, gomas, inulina, amidos, maltodextrina, polidextroses	Proteína microparticulada, proteína concentrada de soro modificado e misturas de proteínas	Benefat® e emulsificantes
Produtos a base de cereais e grãos	Fibras, gomas, inulina, amidos, maltodextrina, polidextrose	Proteína microparticulada	Emulsificantes e Olean®
Doces, balas	Celulose, gomas, inulina, oatrim, maltodextrina, polidextrose, amidos	Proteína microparticulada	Benefat®, Caprenin®, e emulsificantes
Óleos	NA	Proteína microparticulada	NA
Produtos lácteos	Celulose, gomas, inulina, amidos, maltodextrina, oatrim, polidextrose	Proteína microparticulada, proteína concentrada de soro modificado	Emulsificantes
Sobremesas congeladas e refrigerados	Celulose, gomas, inulina, oatrim, maltodextrina, polidextrose, amidos	Proteína microparticulada, proteína concentrada de soro modificado e misturas de proteínas	Benefat® e emulsificantes
Produtos a base de carne e de aves	Gomas, inulina, maltodextrina, oatrim e amidos	NA	NA
Sopas, milhos e "*gravies*"	Celulose, gomas, inulina, oatrim, maltodextrina, amidos	Proteína microparticulada, proteína concentrada de soro modificado	Emulsificantes
Salgadinhos Aromatizados	Celulose, fibras, gomas, amidos, maltodextrina	NA	Olean®

NA=Não aplicável

Fonte: ADA (2005).

O comprimento da cadeia de carbono dos ácidos graxos esterificados com glicerol, seu grau de insaturação, e a distribuição de ácidos graxos e de sua configuração molecular, assim como o estado da gordura, afetarão as propriedades físicas dos alimentos (viscosidade, características de derretimento, cristalinidade, etc). Além disso, a gordura afeta

as propriedades físicas e químicas do produto. Entre as implicações práticas, é importante o comportamento do produto durante o processamento do alimento, as características pós-processo; estabilidade do armazenamento e estabilidade microbiológica. Para a maioria de produtos de alimento, a redução da gordura é associada com um aumento no índice de água. A primeira necessidade, conseqüentemente, a fim de imitar a qualidade do produto tradicional, é tentar estruturar a fase da água, com o uso de ingredientes funcionais. (JONES, 1996).

Muitos alimentos consistem em parte ou completamente em emulsões óleo em água. As propriedades sensoriais e físico-químicas destes alimentos (aparência, sabor, reologia e estabilidade) dependem fortemente das características das gotas de gordura (concentração, tamanho, cristalinidade, interações). Quando as gotas de gordura são removidas para criar versões menos calóricas de produtos convencionais, há geralmente efeitos adversos na qualidade de produto. O desenvolvimento bem sucedido de emulsões redutoras de gordura do alimento depende conseqüentemente de compreender os múltiplos papéis que as gotas de gordura conferem a determinadas propriedades do alimento. A aparência da emulsão depende da intensidade da luz dispersada pelas gotas de gordura. A reologia e a estabilidade da emulsão dependem da concentração, do tamanho e das interações das gotas de gordura. O sabor da emulsão depende da taxa de quebra e de liberação de moléculas apolares das gotas de gordura. A remoção parcial ou total de gotas de gordura de uma emulsão pode conseqüentemente conduzir às mudanças principais nas propriedades sensoriais e físico-químicas desejáveis. O fato que as gotas de gordura conferem muitas propriedades funcionais diferentes em emulsões do alimento significa que a indústria de alimento enfrenta desafios consideráveis em desenvolver produtos redutores de gordura com atributos de qualidade semelhantes aos produtos convencionais (MCCLEMENTS, 2004).

2.3.1- Substitutos de gordura a base de carboidratos

Conforme Cândido e Campos (1996), os produtos de carboidratos atuam como substitutos de gordura por estabilizarem grandes quantidades de água em uma estrutura de gel cujos resultados em termos de propriedades lubrificantes e de fluxo são semelhantes às dos lipídeos. Muitos substitutos a base de carboidratos são compostos macromoleculares que originam géis poliméricos que, além de reter água, atuam conferindo

corpo ao alimento. A forma de ligação com a água determinará a textura e a aparência do alimento.

Para Alexander (1995), existem várias razões para usar amido como substituto de gordura, são elas: ter a mesma textura e sensação na boca; o carboidrato deve absorver água e que, sob alguns mecanismos, retenha essa água no produto; similaridade no tamanho e peso molecular.

Os amidos fornecem de 1 a 4 kcal/g e são utilizados como substitutos de gordura, estabilizantes, espessantes, gelificantes e emulsificantes. Atuam como agente de corpo e modificadores de textura. Também são usados em carnes processadas, recheios de pães, molhos, sobremesas congeladas, temperos e derivados de leite (CEREDA & VILPOUX, 2003; TORRES, 2002; DELCOUR & EERLINGER, 1996).

Segundo Giese (1996) os amidos substitutos de gordura funcionam melhor em sistemas com alta umidade, tais como: maionese, molhos para saladas, espalhantes com baixo teor de gordura e em emulsões cárneas. Os amidos modificados também podem ser utilizados em produtos de panificação, como bolos; entretanto não são recomendados para sistemas com baixo teor de umidade como "cookies" e "crackers".

A maltodextrina também pode ser utilizada como substituto de gordura e um método antigo é a produção de maltodextrina através de hidrólise ácida do amido, podendo gerar produtos indesejáveis. As reações catalisadas por enzimas, em condições suaves da temperatura e de pH, apresentam pequena formação de produtos indesejáveis, baixos custos, além de não necessitar de recuperação enzimática. A produção de maltodextrinas é baseada em variações de dois processos principais. No primeiro, a gelatinização do amido (geralmente em uma concentração de ao redor 30%) é combinada com o tratamento do ácido ou da enzima em altas temperaturas (105°C para a conversão do amido de milho usando o ácido, e de 82 a 105°C para a conversão do amido de milho usando enzimas bacterianas termoestáveis). No outro processo, o amido é primeiramente gelatinizado a 105°C na presença de ácido ou enzima. Subseqüentemente, a temperatura da pasta do amido é diminuída para 82°C e é realizado um tratamento com amilase bacteriana até que o grau desejado de hidrolise. A reação de hidrolise é inibida pelo ajuste do pH ou pela desativação pelo calor (ALEXANDER, 1995).

Segundo Yackel e Cox (1992), os substituintes de gordura a partir de carboidratos são geralmente produtos modificados pela hidrolise do amido, embora diversos produtos sejam modificados por substituição. Postulou-se que as propriedades que imitam a gordura resultam de uma associação da água com a estrutura da partícula do carboidrato, que confere a sensação reológica da gordura na boca. A pesquisa sobre a estrutura dos carboidratos, da sua associação com a água e outras possibilidades de modificações do amido, assim como o relacionamento da estrutura e da função, permitirá a indústria de alimento desenvolver produtos melhores.

O desenvolvimento de *carboydrate-basede* e *alkyl glycoside-based fatty acid poliéster* como substitutos de gordura e óleos em uma base um/um no alimento são descritos por Akoh (1998). Os poliésteres do ácido graxo do glicosídeo do carboidrato e do alquil exibem as propriedades funcionais e físicas que se assemelham a triglicerideos convencionais sem contribuir significativamente ao índice calórico da dieta. A digestão e a absorção são reduzidas saturando um carboidrato, o álcool de açúcar, ou um glicosídeo aquil com os ácidos graxos esterificados aos grupos disponíveis do hidroxil. Utilizando a grande variedade de ácidos graxos e de carboidratos naturalmente disponíveis, os poliésteres do ácido graxo do glicosídeo do hidrato de carbono e do alquil podem ser sintetizados para incorporar propriedades físicas e funcionais desejáveis (AKOH, 1998).

O amido nativo é um bom estabilizador e regulador da textura em sistemas de alimento (COUSIDINE, 1982), mas tem limitações como a baixa resistência à quebra, resistência térmica, decomposição térmica e alta tendência para retrogradação, o que limita sua utilização em algumas aplicações industriais. Modificações no amido, que envolvem a alteração das características físicas e químicas do amido nativo para melhorar suas características funcionais, podem ser usadas para adaptar o amido às aplicações específicas do alimento (HERMANSSON & SVEGMARK, 1996).

Amidos utilizados em alimentos são quimicamente modificados principalmente para aumentar a consistência da pasta, maciez e claridade, e estabilidade de resfriamento e congelamento (PERERA et al., 1997; SHI & BEMILLER, 2000; TUSCHHOFF, 1986).

Modificações químicas envolvem a introdução de grupos funcionais na molécula do amido, resultando na alteração das propriedades físico-quimicas. Tais

modificações do grânulo do amido nativo alteram profundamente o seu comportamento de gelatinização, pasta e retrogradação (CHOI & KERR, 2003).

As propriedades de alguns amidos modificados e suas aplicações estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4- Algumas propriedades e aplicações de amidos modificados.

Tipos	**Propriedades**	**Aplicações**
Pré-gelatinização parcial	Dispersão em água fria.	Utilizado em alimentos de conveniência.
Hidrólise	Redução do peso molecular, redução da viscosidade, aumento da retrogradação.	Utilizados em confeitarias e coberturas de alimentos.
Oxidação	Baixa viscosidade, alta claridade e estabilidade em baixa temperatura.	Utilizados em panificação em coberturas de vários alimentos, confeitarias como pastas, e em laticínios como texturizadores.
Dextrinização	Baixa para alta solubilidade dependendo da conversão, baixa viscosidade, alta redução do índice de açúcar.	Utilizados em materiais para cobertura de vários alimentos, substitutos de gordura em produtos de padarias e laticínios.
Eterificação	Melhora claridade da pasta de amido, maior viscosidade, reduz sinérese e estabilidade congelamento-descongelamento.	Muito utilizado em molhos, caldas, recheios de tortas e pudins.
Esterificação	Baixa temperatura de gelatinização e retrogradação, baixa tendência para formação de gel e maior claridade de pasta.	Utilizado em alimentos congelados e refrigerados, como estabilizantes de emulsão.
Ligações cruzadas	Alta estabilidade para inchamento dos grânulos, alta temperatura, alta quebra em circunstâncias ácidas.	Utilizado para dar viscosidade e textura em sopas, molhos, caldas, e produtos de laticínios e padarias.
Dupla modificação	Estabilidade à acidez, degradação térmica e mecânica e atrasa a retrogradação durante armazenamento.	Utilizado em alimentos enlatados, alimentos refrigerados e congelados, molho de saladas, pudins.

Fonte: SINGH et al (2007).

A modificação do amido é geralmente obtida através de alteração como eterificação, esterificação, ligação cruzada, substituição; decomposição (hidrólise ácida ou enzimática e oxidação do amido) ou tratamento físico utilizando calor ou umidade, etc.

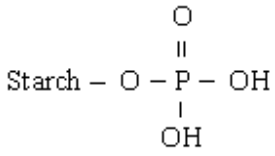
Segundo Alexander (1995) algumas substituições químicas no amido conferem ao derivado obtido estabilidade em emulsões, mais claridade da pasta e propriedades emulsificantes.

Frequentemente a estrutura do amido é reforçada com a aplicação de ligações cruzadas que melhoram a resistencia ao cisalhamento durante o processo e a textura do produto. Segundo Jarenko (1989), amidos com ligações cruzadas são mais resistentes a baixos pH e ao cisalhamento, perdendo porém, a claridade e a capacidade de retenção de água (aumento da sinerese) durante o envelhecimento. Através da acetilação de amidos intercruzados com um conteúdo de acetil entre 0,5 a 2,5%, a resistencia ao cisalhamento é mantida e a estabilidade ao envelhecimento à frio é aumentada. Além da resistência ao cisalhamento, as ligações cruzadas conferem também melhoria da textura do produto.

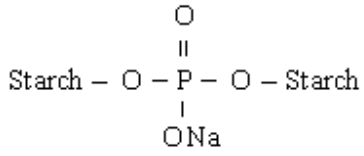
De acordo com Cândido e Campos (1996), entre os principais tipos de amidos modificados utilizados como substitutos de gordura estão: fosfato de diamido, fosfato de diamido fosfatado, fosfato de diamido acetilado e adipato de amido acetilado.

2.3.2- Amidos Fosfatados

Amidos fosfatados são derivados ésteres de ácido fosfórico. Se somente hidroxi amido é envolvido na ligação amido-fosfato, o produto é um monoéster:



Também podemos obter o amido fosfato diéster:



Os amidos fosfatados podem ser agrupados em duas classes: monoamido fosfato e diamido fosfato (amido com ligações cruzadas). No geral, monoéster são introduzidos em nível muito alto de substituição, nos amidos diésteres as propriedades de pasta e gel podem ser alteradas drasticamente, por ter muito poucos pares de ligações cruzadas. Formulações de diamidos fosfatados são geralmente considerados as reações mais importantes usadas para preparar amidos modificados para alimentos (LIM & SEIB, 1993).

Amidos nativos contêm pequenas quantidades de fósforo, geralmente inferior a 0,1% (WURZBURG, 1986).

Amidos podem ser fosfatados através da reação com vários sais inorgânicos de fosfato, bem como com reagentes orgânicos desenvolvidos especialmente. A fosfatação do amido afeta drasticamente sua capacidade coloidal. O amido fosfatado diéster é um importante aditivo em alimentos, enquanto monoésteres são úteis em muitas aplicações industriais (WURZBURG, 1986).

O amido modificado é considerado um aditivo químico em alimentos, portanto, a legislação preconiza níveis de fósforo não superiores há 0,4% (Codex Alimentarius – FAO).

Na preparação de amido monoesteres fosfato, grupos de fosfato são introduzidos no amido através de reações a seco e alta temperatura, com água solúvel, orto, piro, meta, ou trimetafosfatos.

A modificação química do amido por fosfatação caracteriza-se por aumentar o poder de inchamento e a solubilização dos grânulos, além de reduzir a temperatura de gelificação, bem como aumentar a claridade da pasta e a viscosidade do gel (SIVAK & PREISS, 1998). Além disso, as pastas de amido fosfatado possuem maior estabilidade durante a armazenagem e frente aos ciclos de congelamento/descongelamento, possibilitando seu uso em produtos congelados ou enlatados (LIM & SEIB, 1993).

Alguns trabalhos afirmam que o amido fosfatado possui maior estabilidade de resfriamento-congelamento que outros amidos modificados (KERR & CLEVELAND, 1962). Devido as suas propriedades iônicas, amidos fosfatados são bons agentes emulsificantes.

Em sistemas alimentícios, os amidos fosfatados são bons estabilizadores de emulsão, relativamente claros, estáveis, agente espessante com excelente estabilidade no resfriamento e congelamento (WURZBURG, 1986).

Os amidos fosfatados são recomendados para alimentos refrigerados ou congelados. Pode-se obter amido mono-éster-fosfatado ou poli-éster fosfatado, para uso em gelatinas e gomas. Os amidos fosfatados são usados na indústria de alimentos, em mineração, na indústria têxtil e em indústria siderúrgica.

Amidos fosfatados preparados convencionalmente formam pastas claras de alta consistência com grande estabilidade no resfriamento-congelamento e nas propriedades emulsificantes. Podem ser agrupados em duas classes: monoamido fosfato e diamido fosfato. Geralmente monoamido fosfato (monoéster) pode ter um maior grau de substutuição (DS) do que diamido fosfato porque mesmo com poucas ligações cruzadas (no caso do diéster) pode drasticamente alterar a pasta e as propriedades do gel do amido. Dupla modificação, uma combinação de substituição com ligação cruzada, é realizada para fornecer estabilidade diante a degradação ácida, térmica e mecânica do amido e para atrasar a retrogradação durante a armazenagem. Duplas modificações nos amidos são muito utilizadas em molhos de saladas, alimentos enlatados, alimentos congelados e pudins (WURZBURG, 1986).

O controle das condições de reação é importante durante a preparação dos amidos com dupla modificação ligação cruzada/hidroxipropilato utilizando diferentes reagentes de ligações cruzadas com diferentes bases de amidos, tais como: milho, mandioca, trigo, farinha de milho, farinha de trigo, farinha de cevada, arroz, etc.(WATTANCHANT et al, 2003).

A quantidade de reagente de ligação cruzada requerida para preparar a dupla modificação no amido (com propriedades desejáveis) variam com a origem do amido, o tipo de reagente, a eficiência da reação de ligação cruzada, do grau de substituição requerido e a extensão especifica das propriedades finais do amido modificado (WATTANCHANT et al, 2003).

Os efeitos das diferentes condições de reação tais como a concentração de amido, temperatura, pH e a concentração do catalisador exercem um papel

importante durante a preparação de amido duplamente modificado (LIM & SEIB, 1993; WU & SEIB, 1990; YEH & YEH, 1993).

As propriedades químicas e funcionais conseguidas com a modificação do amido dependem da fonte do amido, condições da reação (concentração de reagente, tempo de reação, pH e presença de catalisador), tipo de substituição (grau de substituição, DS[1] ou substituição molar MS[2]), e a distribuição do substituinte na molécula de amido (HIRSCH & KOKINI, 2002).

Amidos acetilados com um baixo DS é comumente obtido por esterificação do amido nativo com anidrido acético na presença de catalisador alcalino, onde a classe de amidos alimentícios hidroxipropilados são geralmente preparados por esterificação do amido nativo com propileno oxidase na presença de catalisador alcalino. Os grupos hidroxipropil introduzidos nas correntes de amido são capazes de romper as ligações inter e intra-molecular do hidrogênio, desse modo enfraquecendo a estrutura granular do amido, conduzindo a um aumento na liberdade de movimento da cadeia de amido na região amorfa. (SEOW & THEVAMALAR, 1993; WOOTTON & MANATSATHIT, 1983)

O tratamento de ligações cruzadas tem como intuito adicionar ligações inter e intra molecular em posições aleatórias no grânulo de amido para estabilizar e fortalecer o grânulo (ACQUARONE & RAO, 2003). Pastas de amidos com ligações cruzadas apresentam menor probabilidade de quebra em longo tempo de cozimento, aumento de acidez ou condições severas (HIRSCH & KOKINI, 2002; LANGAN, 1986; WURZBURG, 1986). Ligações cruzadas minimizam rupturas do grânulo, perda de viscosidade e formação de pasta (cola) durante o cozimento (WOO & SEIB, 1997). Esse amido é apropriado para utilização em produtos enlatados e outras aplicações em alimentos (HIRSCH & KOKINI, 2002). Os benefícios nutricionais da ligação cruzada no amido é que pode ser uma nova fonte de fibra dietética (WOO, 1999; WURZBURG, 1986). Ligações cruzadas geralmente são executadas pelo tratamento do grânulo de amido com reagentes multifuncionais capazes de formar enlaces intramolecular entre éter ou ester com grupos hidroxil da molécula de amido (RUTENBERG & SOLAREK, 1984; WURZBURG, 1986).

Trimetafosfato de sódio (STMP) e Tripolifosfato de sódio (STPP), entre outros, são utilizados para dupla ligação em amidos para alimentos (WATTANCHANT ET. AL., 2003; WOO & SEIB, 1997; YEH &YEH, 1993; YOOK, PEK & PARK, 1993).

O Trimetafosfato de sódio é descrito como um eficiente agente de ligações cruzadas em altas temperaturas com amidos semi-secos e em temperaturas mornas com amidos hidratados em pastas aquosas (KERR & CLEVELAND, 1962).

O tipo de agente da ligação cruzada determina extremamente a mudança em propriedades funcionais dos amidos tratados.

Os efeitos das modificações químicas no comportamento térmico, morfológico e reológico dos amidos podem ser quantificados utilizando instrumentos tais como "*differential scanning calorimetry*" (DSC), "*scanning electron microscopy*" (SEM), RVA e reômetro respectivamente (KAUR et al., 2004; KAUR et al., 2005).

2.3.3- Maltodextrinas

As maltodextrinas são produtos da hidrólise parcial do amido com valores de dextrose equivalente (DE) menor que 20, e podem ser obtidas de amidos de diferentes fontes botânicas.

A dextrose equivalente (DE) é uma medida que caracteriza a extensão da hidrólise do amido e também indica uma média do peso molecular. Conforme aumenta o grau de hidrólise, a média do peso molecular diminui e a DE aumenta. Esta é uma medida essencialmente empírica da quantidade de açúcar redutor presente no produto e é expressa na base seca (ALEXANDER, 1992). A dextrose usada como padrão é o amido (DE=0) e a glicose (DE=100) (MARCHAL et. al, 1999; DOKIC et. al, 1998; STORTZ & STEFFENS, 2004). Então, a definição de maltodextrina é todo material que tenha um DE entre 3 e 20. A DE reflete o poder de redução e indica sua estabilidade e funcionalidade.

Maltodextrinas consistem de uma mistura de sacarídeos com uma ampla distribuição do peso molecular entre polissacarídeos e oligossacarídeos e estão disponíveis no mercado na forma de pó, podendo também ser encontrado como soluções concentradas. Diferentemente do amido nativo, a maltodextrina é solúvel em água (CHRONAKIS, 1998).

As maltodextrinas, nos últimos 30 anos, vêm sendo utilizadas como aditivos alimentares, sendo carboidratos que fornecem 4 kcal ou 16,8 kJ/g de energia. Quando possuem baixa DE (aproximadamente 5) apresentam características organolépticas parecidas

com as da gordura, podendo ser utilizadas como substitutos de gorduras. Além desta propriedade funcional, as maltodextrinas também são utilizadas como agentes gelificantes e espessantes, para prevenir a cristalização, auxiliar na dispersibilidade, controlar o congelamento (CHRONAKIS, 1998).

Em geral, as maltodextrinas são solúveis em água, possuem baixa densidade, não apresentam sabor adocicado e não possuem sabor de amido. Devido a estas propriedades são muito utilizadas nas indústrias de alimentos.

2.4- Sorvete

O sorvete é um produto que agrada aos mais variados paladares, de todas as faixas etárias e de qualquer classe social. Sorvetes são alimentos refrescantes que combinam muito bem com o clima tropical do país, onde existe uma variada gama de ingredientes que podem ser usados para enriquecer e diversificar ainda mais as receitas de sorvetes, ingredientes estes que vão das frutas mais exóticas às sementes dos mais diversos tipos (ARBUCKLE, 1986).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, sorvete ou gelado comestível é "um produto alimentício obtido a partir de uma emulsão de gordura e proteínas, com ou sem adição de outros ingredientes e substâncias, ou de uma mistura de água, açúcares e outros ingredientes e substâncias que tenham sido submetidas ao congelamento, em condições tais que garantam a conservação do produto no estado congelado ou parcialmente congelado, durante a armazenagem, o transporte e a entrega ao consumo" (BRASIL, 2005).

A Figura 8 mostra uma imagem das fases do sorvete, obtida pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MRE). Pode-se observar dispersos na solução de açúcar, as várias fases do sorvete: bolhas de ar, glóbulos de gordura e os cristais de gelo.

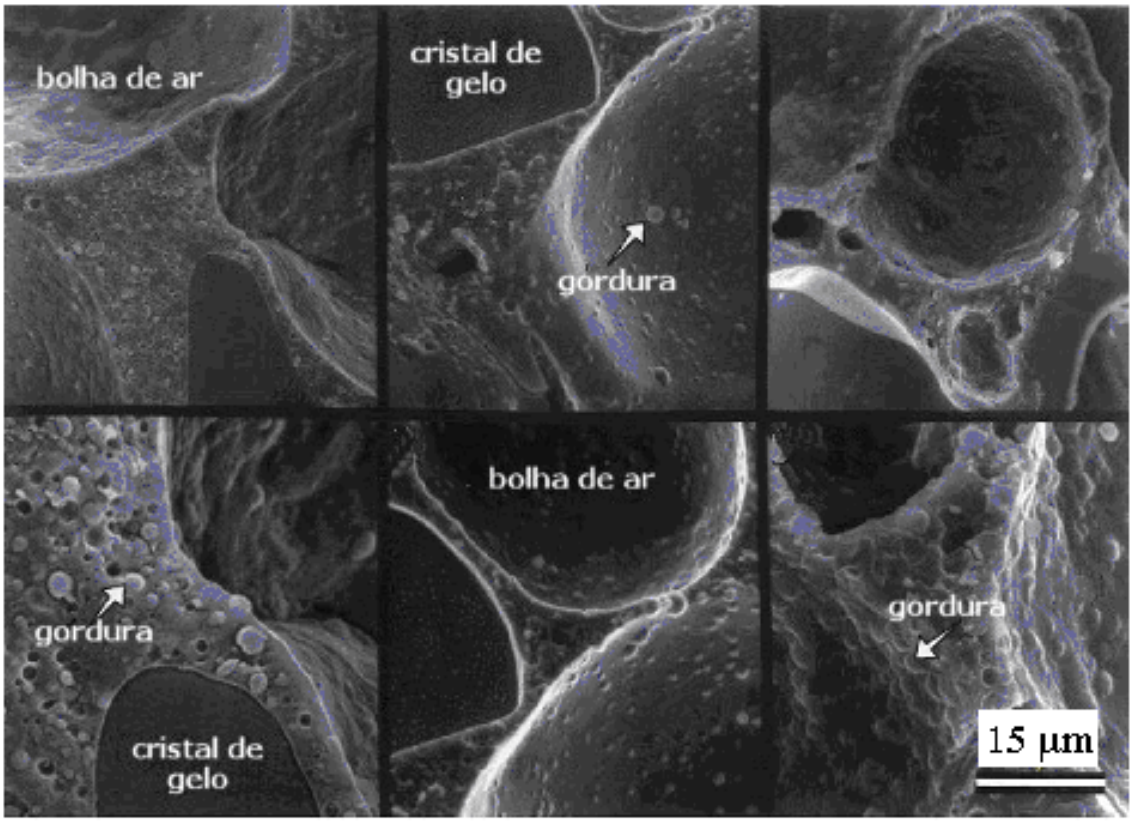


Figura 8 – Fases do sorvete. Fonte: International Dairy Journal.

De acordo com Brasil (1996) e Mosquim (1999), os gelados comestíveis, são alimentos obtidos por congelamento, a partir de uma mistura básica, sob continua agitação, pasteurizada, composta de ingredientes lácteos ou não, com ou sem adição de outros ingredientes ou substâncias como: açúcares, corantes, aromatizantes, estabilizantes e emulsificantes, visando atender aos padrões definidos para sólidos totais e *overrun* (incorporação de ar) em condições que garantam a conservação do produto, no estado congelado, ou parcialmente congelado, durante a armazenagem, o transporte e a entrega ao consumo.

É possível que a origem do sorvete e outros produtos similares gelados sejam provenientes da mistura de gelo e mel como menciona o Velho Testamento (ROTHWELL, 1990).

Varnam e Sutherland (1994) descrevem que a criação de sobremesas geladas iniciou-se com a mistura de neve, frutas e suco de frutas. Essa antiga prática culinária provavelmente originou-se na China. As sobremesas geladas foram introduzidas na Europa no final do século XIII, mas durante 500 anos somente a aristocracia foi beneficiada com essa iguaria.

Em 1851 iniciou-se a produção em grande escala, expandindo rapidamente a indústria pela introdução da refrigeração mecânica e o desenvolvimento das máquinas produtoras de sorvete, como o homogeneizador em 1899 e o congelamento contínuo em 1929 (ROTHWELL, 1990; VARNAM & SUTHERLAND, 1994).

2.4.1- Sorvete a base de leite

O sorvete a base de leite, desenvolvido na Europa, foi introduzido no norte da América há aproximadamente 250 anos, sendo adotados pelos norte-americanos que se encarregam de melhorá-lo, a ponto de se constituir num dos principais itens de sua dieta (MOSQUIM, 1999).

Segundo Warke et al. (2000), o sorvete tornou-se um dos principais produtos das industrias de leite e de grande interesse público.

O sorvete à base de leite pode ser considerado como uma suspensão aerada de gordura e cristais de gelo numa solução concentrada de açúcar que contém hidrocolóides, gordura e proteínas. A composição do sorvete à base de leite pode variar de acordo com a região ou o local onde é produzido. A variação na sua composição é de 8 a 20% de gordura, 8 a 15% de sólidos não gordurosos do leite, 13 a 20% de açúcar e 0 a 0,7% de emulsificante-estabilizante (ARBUCKLE, 1977). A composição do sorvete interfere nas suas características físicas porque está relacionada com o processo que influenciará diretamente o estado de agregação dos glóbulos de gordura, a quantidade de ar incorporada, o tamanho das bolhas de ar, a viscosidade da fase aquosa e o tamanho e estado de agregação dos cristais de gelo (DICKINSON & STAINSBY, 1982). A viscosidade da mistura é afetada pela composição (principalmente gordura e estabilizante), tipo e qualidade dos ingredientes, processamento e manuseio da mistura. Com o aumento da viscosidade, a cremosidade do

sorvete aumenta, assim como a resistência ao derretimento. Então, a viscosidade desejada pode ser assegurada controlando a composição da mistura (ARBUCKLE, 1977).

Quanto a composição, Mosquim (1999) cita que o sorvete a base de leite deve conter no mínimo 10% de gordura e 20% de sólidos totais, tratando-se, portanto, de um alimento lácteo bastante saudável e nutritivo, que pode ser consumido em qualquer época do ano. Não só pelo alto valor energético, como também por conter vitaminas A, D, E, niacina e riboflavina, o sorvete a base de leite é recomendável para crianças em crescimento que necessitam de aumento de peso, e para adolescentes, devido à maior velocidade de crescimento de seus ossos.

Além do valor nutricional, o sorvete tem a característica de alta digestibilidade, quando bem homogeneizado. Esses fatores associados a outras características como sabor doce e textura macia, fazem do sorvete um alimento ideal para todas as idades. Pela fácil assimilação, o sorvete é excelente para idosos, pessoas de apetite difícil e em casos de ulceras e gastrites crônicas, o sorvete exerce função terapêutica, onde, pelo resfriamento, ocorre o descongestionamento da mucosa gástrica inflamada e estimula a secreção das enzimas digestivas. Enfim, como se pode notar, nunca se reuniu tantos atributos em um só alimento quanto no sorvete, onde se juntou a nutrição com o prazer (CASTILHO, 1992).

2.4.2- Processamento de sorvete

Nas indústrias, o sorvete é feito com gordura, proteínas, água, leite, açúcar, estabilizantes e emulsificantes. As matérias-primas mais utilizadas pela indústria sorveteira são o leite, inclusive em pó e condensado, nata, iogurte, açúcar, glicose, gemas de ovos frescos ou em pó, sucos e polpas de frutas ou frutas naturais, gordura hidrogenada, etc. Os estabilizantes, os aromas e os emulsionantes completam os produtos que compõem a mistura para sorvetes (LOMBARDI, 2003).

A experiência tem demonstrado que o método mais prático de elaboração de sorvete consiste, primeiramente, no preparo de uma mistura "base" e em sua posterior divisão em porções, para o fabrico de produtos com os mais diferentes sabores. A estas “bases” neutras, acrescenta-se o sabor (frutas, polpas ou sucos), conseguindo-se o produto final.

O próprio leite já é uma emulsão de gordura em água. No leite, a gordura é aprisionada em membranas protéicas, sob a forma de glóbulos. Estes glóbulos são bastante estáveis no leite, mas esta não é uma qualidade desejada para o sorvete; para formar um bom sorvete, estes glóbulos devem colapsar, ou seja, devem ser menos estáveis. Para isto, os fabricantes adicionam emulsificantes (surfactantes), como mono ou di-glicerídeos, que diminuem a tensão superficial dos glóbulos, permitindo a formação da emulsão coloidal. Um sistema coloidal é definido como um sistema que tem um ou mais componentes com um tamanho variando de 1 nm a 1μm em pelo menos uma dimensão. Se agitarmos uma mistura de água, óleo e surfactante teremos uma emulsão coloidal. As partículas de gorduras se fragmentam a uma dimensão de magnitude próxima a 1μm, por isso, a homogeneização promove uma melhor estabilidade da mistura, produz uma mistura mais fina, melhora o batimento e reduz a velocidade de derretimento do sorvete (LOMBARDI, 2003).

Na maturação se faz o resfriamento do glóbulo gorduroso, cujo objetivo é a cristalização do mesmo. O tempo de repouso faz com que se equilibre a temperatura interna do glóbulo com a temperatura da mistura. Isso é fundamental para a cristalização homogênea a qual incide diretamente na textura final do sorvete (PRIETO, 2005). A maturação também permite a aglutinação dos glóbulos de gordura e aumenta a viscosidade. Esse procedimento permite mais rápido resfriamento da mistura, proporcionando melhor corpo e textura ao produto (COELHO & ROCHA, 2000). O sorvete deve permanecer a 4ºC, onde os glóbulos são estabilizados e a viscosidade da emulsão aumenta, devido à hidratação dos emulsificantes.

O congelamento e aeração simultâneos promovem mudanças drásticas nas propriedades do sorvete, os cristais de gelo começam a crescer e bolhas de ar são inseridas na emulsão. Os fabricantes evitam o crescimento excessivo dos cristais de gelo através de grandes pás rotatórias, que quebram os cristais em pedaços menores do que 50 μm. A aeração é muito eficaz, um sorvete regular contém mais de 50% de ar. Sem isto, a textura de um sorvete não seria tão diferente de um cubo de gelo, e daria uma péssima impressão ao paladar. As bolhas devem ser pequenas e uniformes, finamente dispersas. Se colapsarem, saem da mistura e o sorvete não retém mais sua forma. De uma maneira geral, as bolhas de ar não podem ter mais do que 100 micrômetros de diâmetro. Se forem maiores, o sorvete derrete muito rapidamente (LOMBARDI, 2003).

O papel da proteína é estabilizar as bolhas de ar e os glóbulos de gordura. A principal é justamente a caseína, uma proteína micelar, abundante no leite. São as micelas de caseína que ficam em volta dos glóbulos de gordura, tornando-os estáveis dentro da emulsão. E os sacarídeos e polissacarídeos presentes também têm um papel importante, são solúveis na água e impedem esta de congelar completamente, pois diminuem o ponto de fusão do líquido. O resultado é uma solução viscosa, que faz com que o sorvete seja macio, e não duro como uma pedra de gelo (LOMBARDI, 2003).

A última etapa na preparação do sorvete é a adição de sabor, através de ingredientes como sucos de frutas ou aromas artificiais, com o sabor requerido, além de corantes e outros aditivos.

A partir da fabricação até o momento do consumo, os sorvetes ficam sujeitos a variações de temperaturas. Estes choques térmicos permitem o crescimento de cristais de gelo, tornando a textura áspera. A função dos estabilizantes é inibir a formação de cristais de gelo, produzir suavidade no corpo e textura, dar uniformidade ao produto e resistência ao derretimento (CAMPOS, 2003).

O agente emulsificante tem a propriedade de produzir uma emulsão entre dois ou mais produtos que não se misturam naturalmente. Sua função principal é aumentar a qualidade do batimento, facilitando a incorporação de ar (*overrun*), resultando em uma massa com textura suave e macia (CAMPOS, 2003).

A legislação brasileira, Portaria Nº 540 de 27 de outubro de 1997, do Ministério da Saúde, define espessante, emulsificante e estabilizante:

- Espessante é a substância que aumenta a viscosidade de um alimento. Ou ainda, funcionalidade referente à viscosidade, a qual consiste na resistência em fluir de um líquido;

- Emulsificante é a substância que torna possível a formação ou manutenção de uma mistura uniforme de duas ou mais fases imiscíveis no alimento;

- Estabilizante é a substância que torna possível a manutenção de uma dispersão uniforme de duas ou mais substâncias imiscíveis em um alimento.

2.4.3- Qualidade do sorvete

É essencial para a produção de sorvetes de boa qualidade proceder-se à escolha de ingredientes comprovadamente indicados para este fim, devendo ser eqüitativamente balanceados e perfeitamente misturados, a fim de produzirem uma composição satisfatória em termos de cor, sabor, aroma, doçura, textura e apresentação.

O batimento aliado ao congelamento é uma das etapas que mais influem na qualidade do sorvete final. Quanto menor for a temperatura de congelamento, maior proporção de água se congelará, com maior número de pequenos cristais. O ar incorporado durante o batimento (*overrun*) torna o sorvete leve, macio e saboroso (MADRID et. AL., 1996; VARNAM & SUTHERLAND, 1994; AMIOT, 1991).

A quantidade de ar no sorvete influenciará bastante no corpo, textura e paladar. Incorporação de ar em excesso provocará uma mistura esponjosa e com pouco sabor; enquanto a ausência, ou quantidade insuficiente de incorporação de ar produzirá um sorvete pegajoso e pesado.

O *overrun* também é importante porque aumenta o rendimento permitindo a redução do preço do sorvete, sendo assim, uma uniformidade na incorporação de ar durante a produção do sorvete influenciará no faturamento da indústria (Fonte: www.sorvete.com.br). A legislação vigente no Brasil permite um peso mínimo de 475g por litro sorvete (ANVISA, 2004).

A aparência do sorvete à medida que ele derrete é extremamente importante na percepção global do consumidor quanto a qualidade do produto. Além disso, a observação do processo de derretimento pode trazer informações quanto a outros fatores de variação da qualidade, tais como estabilidade da proteína, aglomeração de gordura etc., que afetam a cremosidade, suavidade e riqueza do sorvete. Por isto, a devida observação do comportamento do sorvete no processo de derretimento merece grande atenção em um programa de garantia de qualidade. O comportamento de derretimento ideal para o sorvete apresenta a forma de um fluido liso, homogêneo, com uma aparência geral que se assemelha ao *mix* do qual ele foi feito. O processo de derretimento envolve a seguinte seqüência de eventos. A estrutura construída pela água congelada desaparece à medida que a água derrete e a massa de sorvete passa do estado firme decorrente do congelamento para o estado fluido.

Quando a viscosidade do fluido estiver suficientemente baixa, as células de ar se movem para a superfície, dissipando-se na atmosfera e deixando a mistura em uma condição mais ou menos semelhante aquela que tinha antes do congelamento (THARP, 2009).

Tharp (2009) cita que "rápido demais" e "lento demais" são termos usados para caracterizar a taxa ou velocidade de derretimento do sorvete. O seu uso envolve um conceito um pouco errôneo. O derretimento (conversão de gelo em água) acontece em velocidades quase iguais em porções de sorvetes de configuração e massa similares, independente da sua composição. Os termos "derretimento rápido" ou "derretimento lento", na realidade, refletem o grau no qual o sorvete retém sua forma quando derreter. Não obstante, a convenção de usar esses termos para descrever o comportamento de derretimento é bem enraizada e pode ser usada, contanto, que o verdadeiro significado do fenômeno que esta sendo descrito seja bem compreendido. O grau e a natureza da retenção da forma durante o derretimento podem fornecer uma indicação relacionada, freqüentemente, a outras características que são observadas durante uma avaliação sensorial. Uma perda muito rápida de forma (um derretimento "rápido") é às vezes, associada com um produto de pouco corpo. A retenção da forma em uma porção de sorvete derretido, durante um bom tempo após o derretimento do gelo (um derretimento "lento") pode ser associada com uma gama de fatores, que incluem: alto nível de sólidos, baixo nível de *overrun*, componentes que produzem géis (como proteína desestabilizada ou alguns sistemas de estabilizantes) ou alto nível de aglomeração de gordura de leite.

2.4.4- Mercado de sorvete

De acordo com Rothwell (1990), o consumo de sorvete varia de país a país e isto não é completamente dependente das condições climáticas. Um grande exemplo é o consumo per capita de gelados comestíveis nos Estados Unidos que supera a 20 litros por ano, enquanto no Brasil, somente ultrapassa a dois litros no eixo Rio – São Paulo, onde se concentra a população de maior poder aquisitivo (MOSQUIM, 1999). Seu maior consumo ocorre no verão, quando também é maior a produção de leite.

Segundo a ABIS, o mercado brasileiro de sorvetes está dividido entre os produtos industrializados e os fabricados em escala artesanal. São as seguintes as formas mais comuns de apresentação dos sorvetes:

- picolé;
- produtos "leve para casa", acondicionados em caixas de isopor, latas, tijolos e potes;
- massas, servidas em taças, copos e casquinhas.

Mesmo sendo um país tropical, o Brasil ainda tem números modestos, se comparado com outros países. Por exemplo, o consumo nacional per capita, de 3,5 litros, é menos de um quarto do consumo dos países nórdicos, que gira em torno dos 20 litros por pessoa/ano.

Apesar de ainda ser baixa a procura de sorvetes no Brasil, não se podem negar os esforços empreendidos pelos fabricantes na tentativa de expandir o hábito de seu consumo como produto alimentício.

O mercado de sorvetes exige renovação constante, dinamismo e a oferta de novas opções aos consumidores. Para amenizar as quedas de quase 30% das vendas no inverno, os fabricantes de sorvete estão investindo em produtos nutritivos e menos calóricos para atrair o consumidor. Mesmo que o Brasil seja um país de clima tropical, o consumo de sorvete ainda é pequeno, o que lhe confere a 12º posição no ranking de produção mundial do produto (MALANDRIN et. al., 2001).

Para atender aos consumidores que procuram alimentos *light*, vários fabricantes vêm inovando com a substituição dos ingredientes calóricos por substitutos de gordura e do açúcar. Aliado a isso, o sorvete pode ser elaborado com ingredientes diversificados, substituindo matérias-primas e ingredientes tradicionais por outros que têm finalidade similar, tornando-se também uma alternativa para o aproveitamento de subprodutos da indústria láctea como o soro de leite e seus derivados, por serem nutritivos e de baixo custo (MALANDRIN et. al., 2001).

3- MATERIAL E MÉTODOS

3.1- Matérias-primas

Para o desenvolvimento dessa pesquisa utilizou-se amido de mandioca comercial do tipo 1, cedido pela empresa Amidos Halotek-Fadel Ltda. e amido de batata-doce, extraído no Laboratório de Processos do CERAT/UNESP.

As maltodextrinas utilizadas foram elaboradas no Laboratório de Processos do CERAT/UNESP.

3.1.1- Extração do amido de batata-doce

A extração do amido de batata-doce foi feita seguindo a metodologia de Sarmento (1997), com algumas modificações, conforme o fluxograma mostrado na Figura 9.

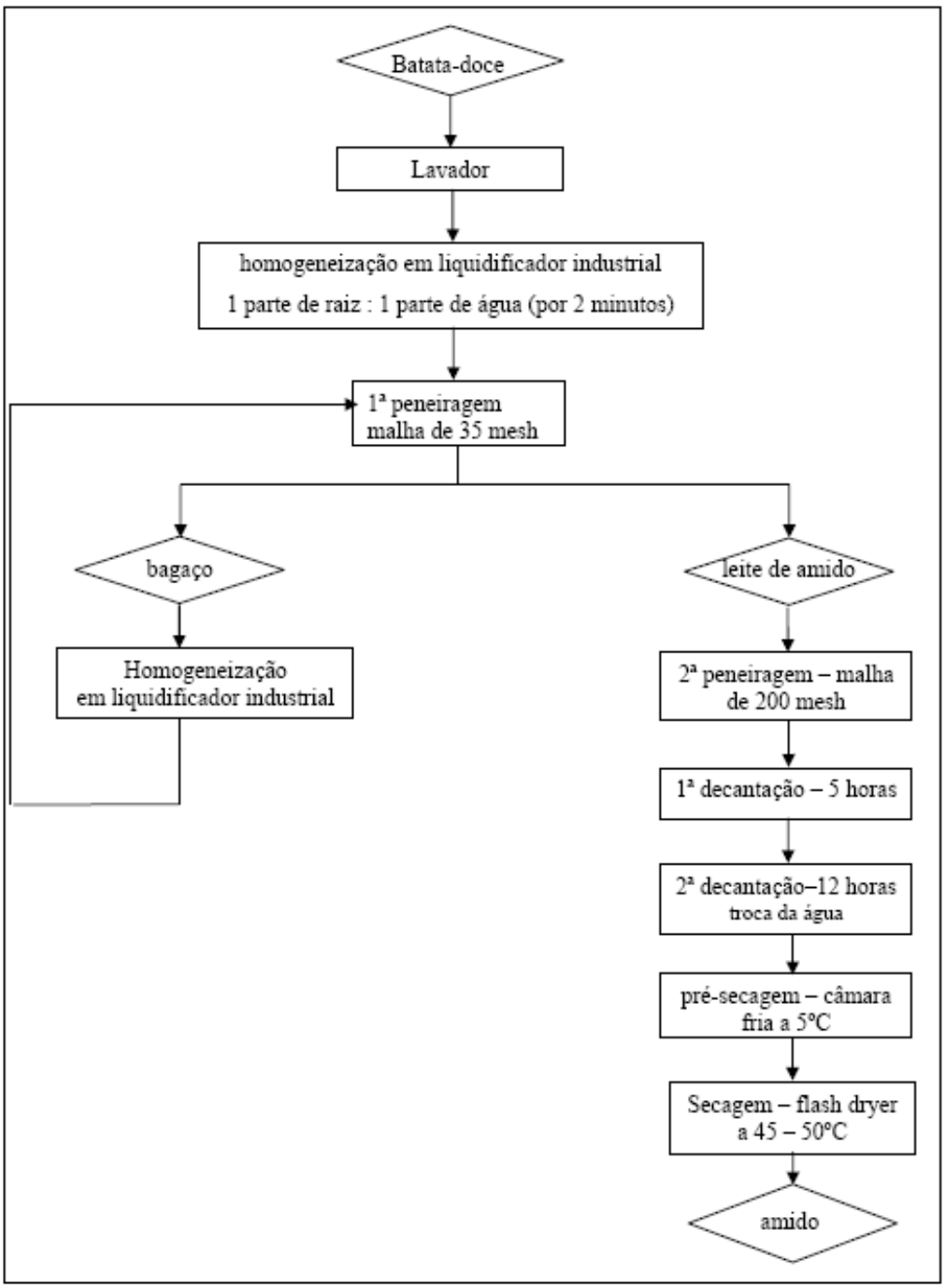


Figura 9 - Fluxograma do processo de obtenção do amido de batata-doce.

3.1.2- Produção de maltodextrinas

As maltodextrinas utilizadas foram produzidas por Coutinho (2007) seguindo a metodologia proposta por McPherson e Seib (1997).

Dois litros de água foram aquecidos à 90ºC no reator. Em seguida, foi adicionada uma suspensão de amido com 0,5 UE da enzima α-amilase para cada 4 g. de amido e 200 ppm de cálcio, sendo que o volume total utilizado no reator foi de 4 litros e a concentração de amido foi de 30% (p/p). O pH da solução foi ajustado para 6,5 com hidróxido de sódio a 0,5 M. A hidrólise foi realizada a 90-95ºC sob agitação mecânica por tempo pré-determinado. Após a hidrólise, o pH da dispersão foi ajustado para 3,0±0,5 com ácido clorídrico 3 M e resfriada a 60ºC para a inativação da enzima. O pH foi ajustado para 6,5±0,5 com hidróxido de sódio 3 M. As maltodextrinas foram filtradas a vácuo em funil de Buchner para a remoção de impurezas, e foram ajustadas a 20–27ºBrix. Em seguida, foram secas em "spray-dryer".

3.2- Caracterização das matérias-primas

As maltodextrinas de mandioca e batata-doce foram avaliadas quanto aos seus teores de umidade. As análises físico-químicas dos amidos de mandioca e batata-doce foram realizadas no Laboratório de Análises do Centro de Raízes e Amidos Tropicais CERAT/UNESP. Todas as análises foram feitas em triplicatas.

3.2.1- Umidade

Para a determinação do teor de umidade, as amostras foram colocadas em estufa a 104ºC por 8 horas. Após esse período foram retiradas da estufa e colocadas em dessecador e novamente pesadas (AOAC, 1980).

3.2.2- Cinzas

Foi determinada pela combustão da matéria seca em mufla a 550ºC durante 2 horas. Após esse período as amostras foram colocadas em dessecador e pesadas (AOAC,1980).

3.2.3- Proteínas

O teor de nitrogênio foi medido pelo método de Kjeldahl, conforme AOAC (1980). O fator utilizado para conversão do teor de nitrogênio em proteína bruta foi de 6,25.

3.2.4- Matéria graxa

A determinação da matéria graxa foi realizada em extrator Soxhlet, utilizando éter de petróleo para a extração (AOAC, 1980).

3.2.5- Fibras

O teor de fibras foi determinado por hidrólise ácida seguida de hidrólise alcalina, segundo a metodologia da AACC (1975).

.2.6- pH

O pH foi determinado em pHmetro à 24ºC usando a metodologia descrita pela AOAC (1980).

3.2.7- Açúcares solúveis totais

Para a determinação do teor de açúcares solúveis totais pesou-se 1 g de amostra em um erlenmeyer, acrescentou-se 30 mL de etanol absoluto P.A. e 30 mL de água

destilada, em seguida foi colocado em banho com aquecimento a 60 a 65ºC por 60 minutos. Depois foi acrescentado 1 ml de HCl P.A. e as amostras retornaram ao banho por mais 60 minutos e em seguida foram resfriadas, neutralizadas e diluídas. O teor de açúcares totais foi determinado pelo método de Somogy, adaptado por Nelson (1944).

3.2.8- Amido

Foi determinado pelo método de hidrólise enzimática segundo metodologia ISO-6647 (1987). As amostras de 200 mg de amido foram colocadas em erlenmeyers e diluídas em 42 ml de água. Foram acrescentados 2 ml de solução comercial de alfa-amilase e os frascos foram colocados em banho-maria a 90ºC, durante 15 minutos com agitação constante. Após resfriamento, foi feito um teste com lugol para verificar se todo o amido foi dextrinizado. Acrescentou-se então 2,5 ml de tampão acetato 4 M, pH 4,8 e 5 ml de solução de amiloglucosidade Sigma na concentração de 10 mg/ml. Os erlenmeyers com as amostras foram levados para um banho-maria com agitação constante a 55ºC por 120 minutos. Após resfriar em temperatura ambiente, as amostras hidrolisadas foram neutralizadas com NaOH (2N), filtradas e transferidas para balões volumétricos de 250 ml. Após a hidrólise do amido o teor de açúcar redutor foi determinado pelo método de Somogy, adaptado por Nelson (1944), sendo feita a conversão para amido pela multiplicação da porcentagem de açúcar obtida pelo fator 0,9.

3.2.9- Teor de amilose

O teor de amilose foi quantificado utilizando-se a metodologia ISO-6647 (1987). As amostras de amido foram colocadas em frasco erlenmeyer e diluídas em 1 ml de etanol a 95% e 9 ml de NaOH 1M; a seguir os frascos foram para banho-maria por 10 minutos, resfriados e transferidos para balão volumétrico de 100 ml completando com água destilada; alíquotas de 18 ml foram colocadas em tubos de ensaio que continha 2 ml de NaOH 0,09 N e agitados; alíquotas de 5 ml foram colocadas em balão volumétrico de 100 ml que continha 50 ml de água e 1 ml de acido acético 1M e agitado; nestes balões foram adicionados 2 ml de solução de iodo a 0,0157 N e completado com água. Os frascos foram estocados por

20 minutos em local escuro e foram realizadas leituras em espectrofotômetro com comprimento de onda de 620 nm. A leitura da absorbância das amostras foram valoradas em curva padrão dando os resultados em porcentagem de amilose

3.2.10- Forma e distribuição de tamanho dos grânulos

A forma e distribuição de tamanho dos grânulos de amido de mandioca e batata-doce foram determinadas através de um Microscópio óptico (Axioskop 2 da Zeiss) e a imagem foi analisada através do sistema de análise de imagem (KS 300 – Zeiss).

Foram preparadas 10 lâminas para cada amostra, sendo que em cada lâmina foram acrescentadas duas gotas de água e glicerina na proporção de 1:1 e com o auxílio de um fio de platina foi misturada uma pequena quantidade de amido, e a solução foi coberta por uma lamínula. Após o preparo, as lâminas foram observadas ao microscópio e os campos selecionados foram analisados pelo sistema KS300 para o parâmetro de diâmetro maior (μm).

3.2.11- Microscopia eletrônica de varredura

O aspecto geral dos amidos de mandioca e batata-doce foi observado por um microscópio eletrônico de varredura, da marca Jeol JSM-330 A "Scanning microscope". As amostras foram colocadas em um suporte ("*stubs*") com fita adesiva dupla face, onde os amidos foram fixados e cobertos com uma camada de ouro de 20 nm em metalizador "Balzers". Essa análise foi realizada no Laboratório Multidisciplinar do Departamento de Química da UNESP/Araraquara.

3.2.12- Difração por Raios-X

As amostras de amidos de mandioca e batata-doce foram compactadas em suporte de alumínio e analisadas, a temperatura ambiente, utilizando-se um difractômetro de raios-X da marca Rigaku Rotaflex (modelo RU 200 B), operando com filtro monocromático, radiação Ka de cobre, potência de 0,8 kW, corrente de 100 mA e voltagem de 50 kV e ânodo rotatório. O comprimento de onda utilizado foi de 1,542 Å. As análises foram

feitas entre 5º e 50º em 2Θ, sendo a velocidade de varredura de 1º minuto^{-1}. A intensidade foi expressa em contagem de picos por segundo (cps). Essa análise foi realizada no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da USP/São Carlos.

3.2.13- Propriedades de pasta dos amidos

As propriedades de pasta foram determinadas através do "Rapid Visco Analyser" (RVA), série 4, da "Newport Scientific" com auxílio do programa "Thermocline for Windows", segundo método descrito no manual do fabricante (NEWPORT SCIENTIFIC, 1998). As amostras contendo 2,5 g (peso seco) de amido foram dispersas em 25 mL de água destilada. A mistura foi agitada a 960 rpm por 10 segundos e a 160 rpm durante o restante do teste. A viscosidade aparente foi expressa em unidades empíricas do aparelho, ou seja, "Rapid Visco Units" (RVU).

A programação de temperatura utilizada foi a STD 2: manutenção a 50ºC por 1 minuto, seguida de aquecimento de 50ºC a 95ºC, a uma taxa de 6ºC minutos^{-1}.; manutenção a 95ºC por 5 minutos, e resfriamento a 50ºC, a 6ºC minutos^{-1}. O perfil de cozimento do amido foi avaliado com a observação do pico de viscosidade, quebra de viscosidade, tendência a retrogradação, viscosidade final, temperatura de pasta e tempo para atingir o pico, como mostra a Figura 10. As análises foram realizadas em duplicatas.

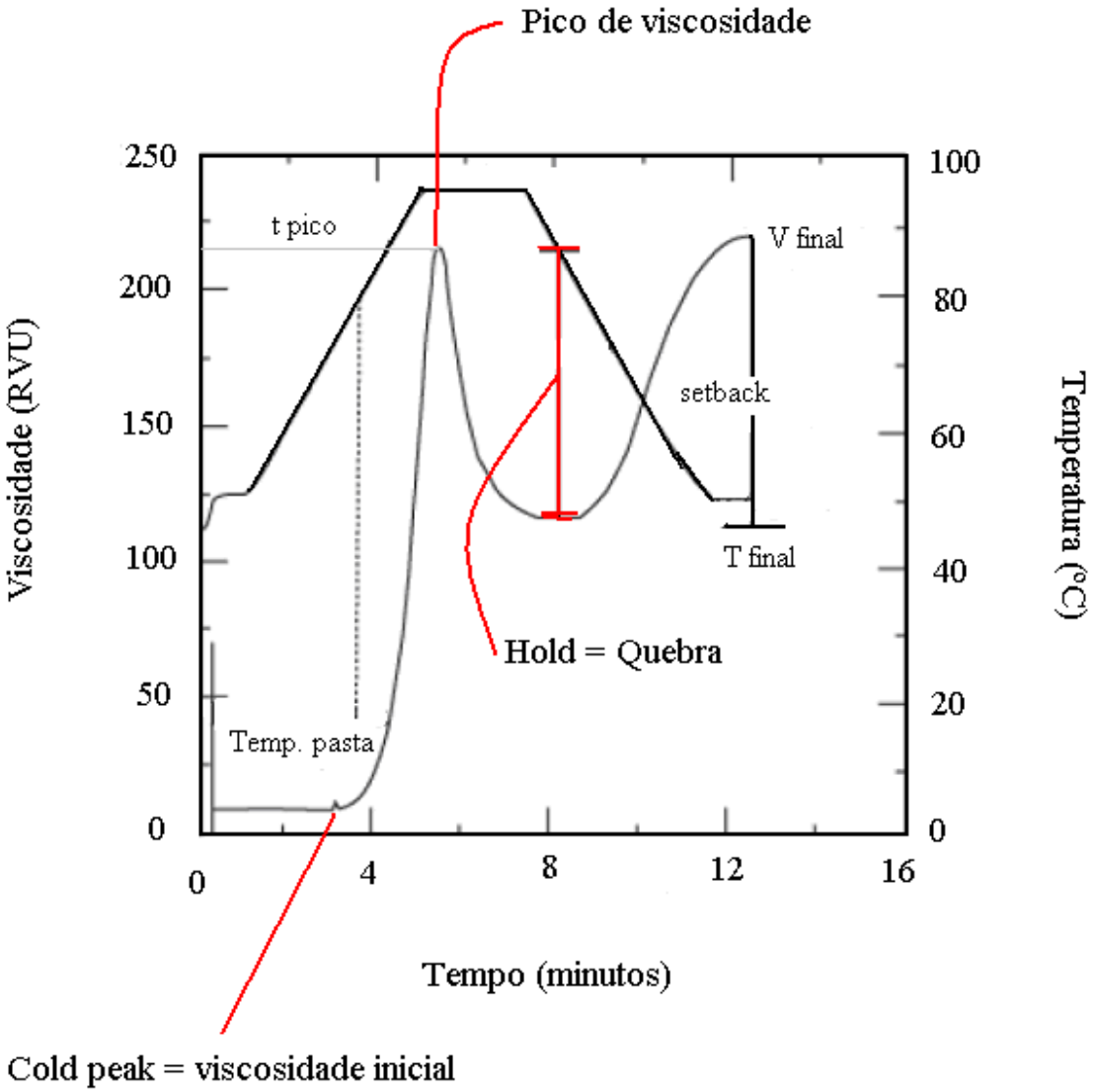


Figura 10 - Perfil típico de viscosidade do amido.

3.2.14- Análise térmica

As propriedades térmicas dos amidos foram determinadas utilizando um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC – "Differential Scanning Calorimeter") de acordo com o método descrito por Franco et al. (2002). Amostras de 2 mg em base seca dos

amidos foram pesadas em pequenos recipientes de alumínio próprios para o equipamento, e misturadas com 6 μL de água deionizada e seladas. Os recipientes selados permaneceram em repouso por 2 horas em temperatura ambiente. As amostras foram aquecidas de 25 a 100ºC a uma taxa de 5ºC min^{-1}. Um recipiente de alumínio vazio foi utilizado como referência.

As temperaturas inicial (To), de pico (Tp), de conclusão (Tc) e variação de entalpia (ΔH) dos amidos foram determinadas utilizando o programa computacional "Pyris 1" da "Perkin Elmer", EUA. Todas as análises foram realizadas em duplicatas. Essa análise foi realizada no Laboratório do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da UNESP/São José do Rio Preto.

3.3- Modificação do amido

3.3.1- Reagentes

Para a modificação dos amidos de mandioca e batata-doce os reagentes utilizados foram Tripolifosfato de sódio (STPP) e Trimetafosfato de sódio (STMP) cedidos pela Astaris do Brasil S.A.

3.3.2- Processo de fosfatação

Os processos de fosfatação dos amidos de mandioca e batata-doce ocorreram com base nos métodos descritos por Lim & Seib (1993) e Deetae et. al. (2008).

Ensaios prospectivos se fizeram necessários para a definição dos parâmetros utilizados no processo de fosfatação, pela ausência de dados específicos para os amidos utilizados.

Inicialmente, foi realizado um planejamento experimental para o amido de mandioca, onde as variáveis independentes foram as porcentagens de reagentes tripolifosfato de sódio (STPP) e trimetafosfato de sódio (STMP) e pH, como mostra a Tabela 5.

Tabela 5 – Planejamento experimental (1º Ensaio).

STPP (%)	STMP (%)	pH	Umidade (%)
5	-	8	50
5	-	11	50
7	-	8	50
7	-	11	50
-	5	8	50
-	5	11	50
-	7	8	50
-	7	11	50
2	5	8	50
2	5	11	50
5	2	8	50
5	5	11	50

Em uma segunda etapa, foi realizado outro ensaio com novo planejamento experimental, onde as variáveis independentes foram as porcentagens de reagentes tripolifosfato de sódio (STPP) e umidade. O pH foi mantido constante, como mostra a Tabela 6.

Tabela 6 – Planejamento experimental (2º Ensaio)

STPP (%)	STMP (%)	pH	Umidade (%)
4	1	9,5	22
4	1	9,5	27
4	1	9,5	32
5	1	9,5	22
5	1	9,5	27
5	1	9,5	32

Outro ensaio foi realizado em uma terceira etapa, mantendo o pH e as porcentagens de reagentes tripolifosfato de sódio (STPP) e trimetafosfato de sódio (STMP) fixos, variando apenas a umidade\, como mostra a Tabela 7.

Tabela 7 – Planejamento experimental (3º Ensaio)

STPP (%)	STMP (%)	pH	Umidade (%)
5	1	9,5	30
5	1	9,5	50

Com base nos ensaios anteriores, um novo planejamento experimental foi realizado, dessa vez para ambas as fontes amiláceas, onde as variáveis independentes foram as porcentagens de reagentes tripolifosfato de sódio (STPP) e trimetafosfato de sódio (STMP) e a umidade, e o pH mantido constante, como mostra a Tabela 8.

Tabela 8 – Planejamento experimental (4º Ensaio)

STPP (%)	STMP (%)	pH	Umidade (%)
5	-	9,5	30
5	-	9,5	50
-	1	9,5	30
-	1	9,5	50
5	1	9,5	30
5	1	9,5	50

3.3.3- Ensaios prospectivos

Ensaio 1:

Primeiramente, o amido de mandioca foi fosfatado em soluções de 30g de amido para 30 ml de água, com adição de sulfato de sódio, em pH 8 e 11, com porcentagens de:

- 5 e 7% de tripolifosfato de sódio (STPP),
- 5 e 7% de trimetafosfato de sódio (STMP),
- 2% de tripolifosfato de sódio (STPP) e 5% de trimetafosfato de sódio (STMP),
- 5% de tripolifosfato de sódio (STPP) e 2% de trimetafosfato de sódio (STMP).

A fosfatação teve início à temperatura ambiente e depois de 1 hora a temperatura foi elevada a 130ºC durante 120 minutos.

Ensaio 2

No segundo ensaio, porções de 30g de amido de mandioca foram fosfatadas a seco (22, 27 e 32% de umidade), em pH 9,5 com porcentagens de:

- 4% de tripolifosfato de sódio (STPP) e 1% de trimetafosfato de sódio (STMP),
- 5% de tripolifosfato de sódio (STPP) e 1% de trimetafosfato de sódio (STMP).

Novamente a fosfatação teve início à temperatura ambiente e depois de 1 hora a temperatura foi elevada a 130ºC durante 120 minutos.

Ensaio 3

No terceiro ensaio, o amido de mandioca foi fosfatado a úmido em soluções de 30g de amido para 30 ml de água e a seco (30% de umidade), em pH 9,5 com porcentagens de:

- 5% de tripolifosfato de sódio (STPP) e 1% de trimetafosfato de sódio (STMP).

A fosfatação teve inicio à temperatura ambiente e depois de 1 hora a temperatura foi elevada a 130ºC durante 2, 4 e 6 horas.



Figura 11 – Fosfatação a seco (temperatura ambiente).



Figura 12 – Fosfatação a úmido (temperatura ambiente).

Ensaio 4:

Amidos de mandioca e batata-doce foram fosfatados, a úmido e a seco (30% de umidade), em pH 9,5, com porcentagens de:

- 5% de tripolifosfato de sódio (STPP),
- 1% de trimetafosfato de sódio (STMP),
- 5% de tripolifosfato de sódio (STPP) e 1% de trimetafosfato de sódio (STMP).

A fosfatação teve início à temperatura ambiente e depois de 1 hora a temperatura foi elevada a 130ºC durante 2, 4 e 6 horas.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

3.3.4- Fosfatação dos amidos de mandioca e batata-doce

3.3.4.1- Fosfatação a úmido

Os amidos de mandioca e batata-doce foram fosfatados a úmido em soluções de 3 kg de amido para 3 kg de água, com adição de 150g de sulfato de sódio, em pH 9,5 com porcentagem de:

- 5% de tripolifosfato de sódio (STPP) e 1% de trimetafosfato de sódio (STMP).

A fosfatação teve início à temperatura ambiente sob agitação constante e depois de 1 hora a suspensão de amido foi transferida para bandejas de alumínio forradas com plástico poliéster e levada a estufa onde a temperatura foi elevada a 130ºC durante 6 horas.

Após a fosfatação, os amidos modificados foram lavados por três vezes com água destilada e secos em estufa à 50ºC.

3.3.4.2- Fosfatação a seco

Os amidos de mandioca e batata-doce foram fosfatados a seco (30% de umidade), também em quantidades de 3 Kg, em pH 9,5 com porcentagem de:

- 5% de tripolifosfato de sódio (STPP) e 1% de trimetafosfato de sódio (STMP).

A fosfatação teve início à temperatura ambiente sob agitação constante e depois de 1 hora o amido foi transferido para bandejas de alumínio forradas com plástico poliéster e levados a estufa onde a temperatura foi elevada a 130ºC durante 6 horas.

Após a fosfatação, os amidos modificados foram lavados por três vezes com água destilada e secos em estufa à 50ºC.

3.4- Caracterização dos amidos modificados

3.4.1- Determinação de Fósforo no amido

Fósforo foi determinado por princípio colorimétrico seguindo o método de Malavolta, Godofredo e Oliveira (1997).

3.4.2- Determinação do grau de substituição (DS)

O grau de substituição de mono e diamido fosfatos foram calculados da seguinte maneira (WONGSAGONSUP, SHOBSNGOB, OONKHANOND, and VARAVINIT, 2005):

DS (amido mono-fosfato) = 162 P/(3100 – 97 P)

Onde P = % fósforo (base seca) do amido fosfatado.

3.4.3- Propriedades de pasta

As propriedades de pasta foram determinadas através do “Rapid Visco Analyser” (RVA), série 4, da “Newport Scientific” com auxílio do programa “Thermocline for Windows”, segundo método descrito no manual do fabricante (NEWPORT SCIENTIFIC, 1998). As amostras contendo 2,5 g (peso seco) de amido foram dispersas em 25 mL de água

destilada. A mistura foi agitada a 960 rpm por 10 segundos e a 160 rpm durante o restante do teste. A viscosidade aparente foi expressa em unidades empíricas do aparelho, ou seja, "Rapid Visco Units" (RVU).

A programação de temperatura utilizada foi a STD 2: manutenção a 50ºC por 1 minuto, seguida de aquecimento de 50ºC a 95ºC, a uma taxa de 6ºC min^{-1}.; manutenção a 95ºC por 5 minutos, e resfriamento a 50ºC, a 6ºC $minutos^{-1}$. O perfil de cozimento do amido foi avaliado com a observação do pico de viscosidade, quebra de viscosidade, tendência a retrogradação, viscosidade final, temperatura de pasta e tempo para atingir o pico, como mostra a Figura 10. As análises foram realizadas em duplicatas.

3.4.4- Gelatinização

As propriedades de gelatinização dos amidos modificados foram determinadas utilizando um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC – "Differential Scanning Calorimeter") de acordo com o método descrito por Franco et al. (2002). Amostras de 2 mg em base seca dos amidos foram pesadas em pequenos recipientes de alumínio próprios para o equipamento, e misturadas com 6 μL de água deionizada e seladas. Os recipientes selados permaneceram em repouso por 2 horas em temperatura ambiente. As amostras foram aquecidas de 25 a 100ºC a uma taxa de 5ºC $minutos^{-1}$. Um recipiente de alumínio vazio foi utilizado como referência.

As temperaturas inicial (To), de pico (Tp), de conclusão (Tc) e variação de entalpia (ΔH) dos amidos foram determinadas utilizando o programa computacional Pyris 1 da Perkin Elmer, EUA. Todas as análises foram realizadas em duplicatas. Essa análise foi realizada no Laboratório do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da UNESP/São José do Rio Preto.

3.4.5- Retrogradação

As propriedades de retrogradação das amostras gelatinizadas e estocadas a temperatura de refrigeração por 10 dias foram determinadas utilizando um Calorímetro

Diferencial de Varredura (DSC – "Differential Scanning Calorimeter") conforme descrito no item 3.4.3. Todas as análises foram realizadas em duplicatas. Essa análise foi realizada no Laboratório do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da UNESP/São José do Rio Preto.

3.4.6- Sinérese

A sinérese dos géis a 5% (p/v), preparados por aquecimento a 95ºC por 30 minutos, foi determinada pela quantidade de água liberada após 14 e 21 dias de armazenamento sob refrigeração (5ºC) e após um ciclo de congelamento a -18ºC, e descongelamento a 30ºC, de acordo com Biliaderis (1982). Durante essa avaliação, os géis foram mantidos em recipientes hermeticamente fechados para evitar a evaporação de água liberada. A perda de água foi determinada por pesagem e expressa em porcentagem em relação ao peso inicial.

3.4.7- Perfil de açúcares

Preparação das suspensões: Os amidos foram diluídos na proporção de 1/100, com água deionizada, para ficar em torno de 1º Brix. Após a diluição as amostras foram aquecidas em banho-maria a 35ºC para facilitar a solubilização dos açúcares e centrifugadas a 12.000 rpm durante 8 minutos. Em seguida, as amostras foram filtradas em membrana PVDF 0,22 μm com 13 mm de diâmetro da marca MILLI PORE com o auxílio de um "holder" e seringa de 1 mL, para a retenção de sólidos, e colocadas em frascos do injetor automático.

Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE): Os perfis de açúcares foram determinados por cromatografia líquida a alta pressão com sistema da marca VARIAN modelo PRO STAR, com duas bombas binárias, injetor automático (AUTO SAMPLER PRO STAR 410) e coluna BIO-RAD HPX-42A com detector de IR (índice de refração). A fase móvel foi água deionizada e filtrada em membrana PVDF 0,22 μm com 40

mm de diâmetro da marca MILLI PORE a um fluxo de 0,6 mL minuto-1 e a temperatura da coluna foi de 85ºC.

A determinação da concentração dos açúcares foi calculada em relação às análises de soluções padrões.

3.4.8- Solubilidade

A solubilidade em água dos amidos foi determinada seguindo a metodologia descrita por Lin, Lee e Chang (2003).

Para esta análise pesaram-se amostras de amido (0,1g b.s.) em um béquer e foram adicionados 40 mL de água destilada. A suspensão foi aquecida às temperaturas de 75, 85 e 95ºC durante 30 minutos sob constante agitação para prevenir a formação de precipitado. A mistura foi então centrifugada a 1500g por 20 minutos. Alíquotas de 5 mL foram retiradas dos sobrenadantes e colocadas em béquer previamente tarado e pesado e levados à estufa a 130ºC por 24 horas ou até peso constante. A solubilidade foi expressa pelo quociente do peso do sobrenadante seco pelo peso inicial do amido.

3.4.9- Grau de polimerização (DP)

O grau de polimerização (DP) do amido foi calculado pelo total de carboidratos (DUBOIS et al, 1956) dividido pelo açúcar redutor (HIZUKURI et al, 1981). Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

3.4.10- Transmissão de luz da pasta de amido

A transmissão de luz da pasta de amido foi medida conforme procedimento descrito por Kerr e Cleveland (1959). Uma suspensão aquosa de amido 1%, pH neutro, foi aquecida em um banho de agua fervendo por 30 minutos com agitação constante. Depois a suspensão foi resfriada a 25ºC por 1 hora e a transmitancia foi lida em 650 nm.

3.4.11- Claridade do gel armazenado sob refrigeração

A claridade do gel armazenado sob refrigeração foi determinada segundo Morikawa e Nishinari (2000), pela medida da porcentagem de transmitancia (T%) de uma solução de amostra a 1% (p/v em água destilada) em espectrofotômetro a 650 nm. Antes da leitura, o pH da solução foi ajustado para 6,5 com NaOH, a amostra foi aquecida a 95ºC por 30 minutos e resfriada à temperatura ambiente. A cor foi medida após 14 dias de armazenamento a 5ºC.

3.4.12- Microscopia de luz

A análise microscópica dos amidos foi feita no laboratório do CERAT/UNESP através de um Microscópio óptico Axioskop 2 da Zeiss.

3.4.13- Forma e distribuição do tamanho dos grânulos

A forma e distribuição de tamanho dos grânulos dos amidos modificados de mandioca e batata-doce foram determinadas através de um Microscópio óptico (Axioskop 2 da Zeiss) e as imagens foram analisadas através do sistema de análise de imagem (KS 300 – Zeiss), conforme descrito no item 3.2.10.

3.4.14- Microscopia eletrônica de varredura

Essa análise foi realizada no Laboratório Multidisciplinar do Departamento de Química da UNESP/Araraquara, conforme descrito no item 3.2.11.

3.4.15- Difração por Raios-X

Essa análise foi realizada no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da USP/São Carlos. As amostras de amidos modificados de mandioca e batata-doce foram compactadas em suporte de alumínio e analisadas, a temperatura

ambiente, utilizando-se um difractômetro de raios-X da marca Rigaku Rotaflex (modelo RU 200 B), conforme descrito no item 3.2.12.

3.5- Aplicação: Produção de Sorvete

3.5.1- Ingredientes

Na formulação do sorvete comum foram utilizados os ingredientes: Emustab® (Duas Rodas Industrial Ltda.), que é um emulsionante à base de monoglicerídeos destilados, monoestearato de sorbitana e polisorbato 60 (10 gramas), Super liga neutra® (Duas Rodas Industrial Ltda.), que é um espessante à base de sacarose, carboximetil-celulose e goma guar (10 gramas) , leite integral pasteurizado (1 litro), leite integral em pó (100 gramas), açúcar refinado (200 gramas), gordura vegetal hidrogenada (100 gramas) e essência de baunilha (2,5 gramas)

3.5.2- Modo de Preparo

O início do preparo do sorvete consiste na homogeneização dos ingredientes iniciando-se primeiramente com todos os ingredientes líquidos (leite, gordura e/ou gel de amido modificado) que foram agitados e aquecidos, em seguida adicionados os ingredientes em pó (açúcar e leite em pó) que foram misturados entre si até obter um pó homogêneo. Foram pasteurizados com temperatura entre 68-70º C por 30 minutos, segundo Brasil (2007) através da Portaria 379, de 26 de abril de 1999 do Ministério da Saúde, cita a obrigatoriedade da pasteurização em gelados comestíveis elaborados com produtos lácteos e/ou com ovos. Em seguida, a mistura foi levada ao liquidificador industrial durante 5 minutos para realizar nova homogeneização e logo após foi para maturação onde permaneceu aproximadamente 12 horas a 4ºC, como mostra a Figura 13.



Figura 13 – Maturação a 4ºC.

Após o tempo de maturação, adicionou-se o emulsificante e o saborizante (baunilha) e seguiu-se para o batimento e congelamento. O congelamento seguiu a -20±2ºC durante 8 h com subseqüente incorporação de ar. As Figuras 14, 15 e 16 mostram a produção do sorvete antes, durante e depois do batimento e incorporação de ar.



Figura 14- Base para sorvete antes do batimento e incorporação de ar.



Figura 15 – Batimento e incorporação de ar.



Figura 16 – Embalagem do sorvete para posterior congelamento.

3.5.3- Substituição da gordura

3.5.3.1- Substituição da gordura por amido fosfatado

A gordura vegetal hidrogenada utilizada no preparo do sorvete foi substituída pelo amido fosfatado em proporções iguais, conforme mostra a Tabela 9. Os amidos fosfatados de mandioca e batata-doce foram gelatinizados a 30% (amido/água).

Tabela 9 – Substituição da gordura por amido fosfatado.

Gordura Hidrogenada	Amido fosfatado
100% (100g)	-
75% (75g)	25% (25g)
50% (50g)	50% (50g)
25% (25g)	75% (75g)

Para a produção de sorvete foi feito um planejamento experimental, onde as variáveis independentes foram as porcentagens de gordura substituídas e o amido utilizado.

Tabela 10 – Planejamento experimental para a produção dos sorvetes com substitutos de gordura.

	Substituição de gordura		
Amido de mandioca fosfatado a seco	25%	50%	75%
Amido de mandioca fosfatado a úmido	25%	50%	75%
Amido de batata-doce fosfatado a seco	25%	50%	75%
Amido de batata-doce fosfatado a úmido	25%	50%	75%

3.5.3.2- Substituição da gordura por maltodextrina

Os sorvetes também foram preparados com a substituição da gordura por maltodextrina, para que pudesse ser estabelecida uma comparação no comportamento em relação aos amidos fosfatados.

A substituição foi realizada do mesmo modo para ambos, em proporções iguais, seguindo o mesmo planejamento utilizado para os amidos fosfatados, observado na Tabela 11. As maltodextrinas de mandioca e batata-doce foram gelatinizadas a 30% (maltodextrina/água).

Tabela 11 – Substituição da gordura por maltodextrina.

	Substituição de gordura		
Maltodextrina de mandioca	25%	50%	75%
Maltodextrina de batata-doce	25%	50%	75%

3.6- Caracterização do sorvete

3.6.1- Análises químicas

As amostras de sorvete foram analisadas quanto ao pH e umidade de acordo com as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985).

3.6.2- Textura

A textura foi verificada através de um texturômetro modelo STEVENS-LFRA texture analyser, com a distância de penetração de 25 mm e velocidade de 2,0 $mm.seg.^{-1}$, utilizando o ponteiro TA 9/1000.

3.6.3- Incorporação de ar (*overrun*)

O cálculo para determinação da incorporação de ar (*overrun*) foi feito através da metodologia citada por Castro (2005), onde se coloca 100 mL de sorvete numa proveta e espera derreter totalmente, em seguida observa-se o volume da mistura na proveta e utiliza-se a fórmula:

$$\%\ overrun = \frac{(\text{volume de sorvete} - \text{volume de mistura})}{\text{volume da mistura}} \times 100$$

3.6.4- Testes de derretimento (*melting test*)

O teste foi realizado de acordo com o procedimento descrito por Granger et al. (2005) com modificações descritas a seguir. Amostras de sorvete de 90 mL foram colocadas em congelador por 60 minutos, em seguida foram transferidas para tela metálica de abertura 0,5 cm, conforme aparato experimental mostrado na Figura 17. A temperatura ambiente foi mantida a 25±1ºC, sem circulação de ar, e o volume de sorvete drenado foi registrado a cada cinco minutos. A partir dos dados obtidos, foram construídos gráficos do tempo em função do volume derretido. Foi utilizada regressão linear para determinar o tempo inicial de derretimento e a velocidade de derretimento a partir da intersecção da reta com o eixo x e inclinação da reta, respectivamente. Paralelamente, foi realizado o registro fotográfico das amostras a cada 10 minutos.

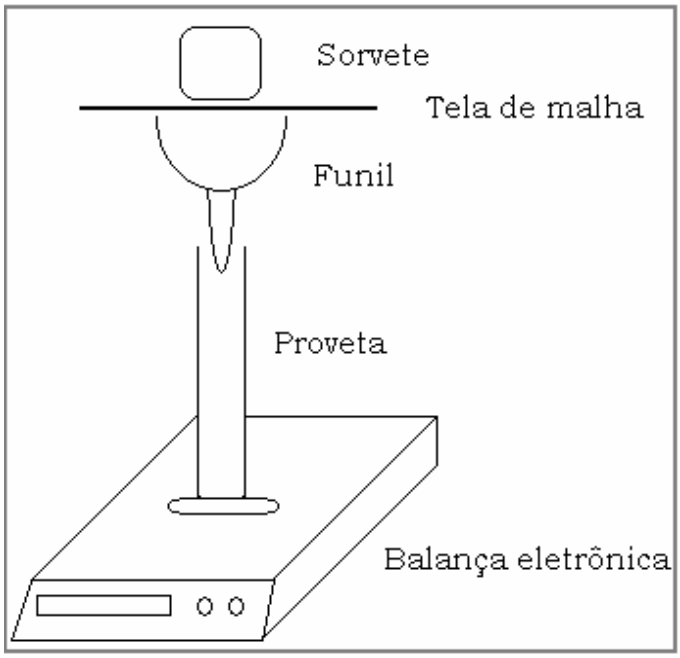


Figura 17 - Aparato utilizado para teste de derretimento de sorvete.

3.6.5- Cor

A cor dos sorvetes foi avaliada em um colorímetro Minolta CR-400. Os resultados foram expressos em valores L*, a* e b*, onde os valores de L* (luminosidade ou brilho) variam do preto (0) ao branco (100), os valores do croma a* variam do verde (-60) ao vermelho (+60) e os valores do croma b* variam do azul (-60) ao amarelo (+60).

3.6.6- Índice de aceitabilidade (Analise sensorial)

Para a verificação da aceitabilidade do produto foi realizada uma análise sensorial utilizando uma escala hedônica de 9 pontos (Anexo I), metodologia descrita por Chaves & Sproesser (1999), onde, em escala decrescente: (9) gostei extremamente; (8) gostei moderadamente; (7) gostei regularmente; (6) gostei ligeiramente; (5) não gostei, nem desgostei; (4) desgostei ligeiramente; (3) desgostei regularmente; (2) desgostei moderadamente e (1) desgostei extremamente.

A aplicação da análise sensorial foi realizada em duas etapas, uma para analisar os sorvetes produzidos com amido de mandioca e outra para os sorvetes produzidos com amido de batata-doce, com 30 provadores adultos, não treinados e de ambos os sexos para cada etapa.

O teste foi utilizado para determinar o índice de aceitabilidade (IA) do produto, cujo cálculo é realizado através da regra de três simples, sendo:

Nota máxima da escala hedônica na análise sensorial = 100%

Média obtida das respostas na análise sensorial = IA

3.7- Análises estatísticas

Utilizou-se estatística descritiva dos resultados através do programa Gnomeric Spreadsheet. Os dados também foram avaliados por análise de variância Anova Two Way, ao nível de 5% de significância, com $p \leq 0,05$ (Software Microcal Origin, versão 6.0).

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Caracterização dos amidos de mandioca e batata-doce

4.1.1- Propriedades físico-químicas

O amido pode apresentar diferentes proporções de lipídeos, proteínas, fibras e minerais conforme a sua origem botânica ou método de extração. A quantificação destes componentes indica a qualidade do processo de extração. A caracterização físico-química dos amidos de mandioca e batata-doce utilizados está apresentada na Tabela 12.

Os valores observados são característicos destes produtos, e segundo Cereda (2002), quaisquer variações observadas podem ser devido ao método de processamento e/ou modificações nas matérias-primas vegetais.

Tabela 12- Caracterização físico-química dos amidos de mandioca e batata-doce *in natura*.

Análises	Teores (% em m.s.*)	
	Mandioca	Batata-doce
Umidade	9,61 ± 0,39	11,06 ± 0,12
Amido	96,44 ± 0,33	95,56 ± 0,25
Amilose	18,61 ± 0,22	18,85 ± 0,06
Matéria Graxa	0,13 ± 0,03	0, 11 ± 0,01
Proteína	0,16 ± 0,01	0,35 ± 0,03
Fibra	0,14 ± 0,02	0,32 ± 0,01
Açúcar Solúvel Total	0, 11 ± 0,02	0,27 ± 0,01
Cinzas	0,09 ± 0,01	0,35 ± 0,05
pH	5,91 ± 0,05	5,55 ± 0,01

* m.s.= massa seca

Fonte: COUTINHO, 2007.

Conforme pode ser observado, os teores de umidade dos amidos de mandioca e batata-doce estão abaixo do valor mínimo de 14% (p/p) estipulado pela Instrução Normativa nº 23 de 14 de dezembro de 2005.

Os amidos devem apresentar baixos teores dos constituintes menores, tais como: lipídeos, proteínas, cinzas, fibras, açúcares, e um alto teor de amido. A somatória dos constituintes menores nos amidos de mandioca e batata-doce foi de 0,6% e 1,4%, respectivamente, indicando que o produto apresentou grau de pureza adequado. Sendo que, os teores de amido encontrados na mandioca e batata-doce são superiores ao valor mínimo estabelecido pela legislação brasileira e aos obtidos por Bermudez (1997).

O teor de amilose é outra característica importante nos amidos. Os valores citados na literatura apresentam grandes variações devido a diferentes metodologias de determinação, variedade ou idades das plantas. O teor de amilose encontrado no amido

de mandioca está de acordo com os resultados descritos por Pacheco e Medina (1992) e Asaoka, Blanshard e Rickard (1991). Para o amido de batata-doce o resultado encontrado está de acordo com os descritos por Noda, Takahata e Nagata (1992) e Hoover (2001).

Para o amido de mandioca, os teores de cinzas, proteínas, matéria graxa foram semelhantes aos obtidos por Asaoka, Blanshard e Rickard (1991) e os teores de fibras estão de acordo com os valores encontrados por Moorthy, Rickard e Blanshard (1994, 1996).

Para o amido de batata-doce, os teores de cinzas e proteínas foram superiores aos encontrados por Peroni (2003), já os teores de matéria graxa e fibras foram semelhantes aos valores encontrados por Tian, Rickard e Blanshard (1991) e Jangchud, Phimolsiripol e Haruthaithanasan (2003), respectivamente.

Em relação aos teores de açúcares solúveis totais, o amido de batata-doce possui elevado teor quando comparado com o amido de mandioca. Por esta característica, a batata-doce é uma matéria-prima interessante para a produção de hidrolisados e fermentados. Devido a este fator, a batata-doce utilizada para a extração de amido foi processada num período de até 24 horas após a colheita.

Os amidos de mandioca e batata-doce apresentaram valores de pH de 5,91 e 5,55, respectivamente. Esses valores decorrem da composição e pH natural de cada matéria-prima, considerando também que no processo de extração e purificação do amido de batata-doce não foi utilizado produtos químicos.

4.1.2- Microscopia de luz

Os grânulos dos amidos de mandioca e batata-doce nativos foram observados por microscopia de luz. Nas fotos produzidas (Figura 18 e 19) pode-se visualizar a forma dos mesmos.

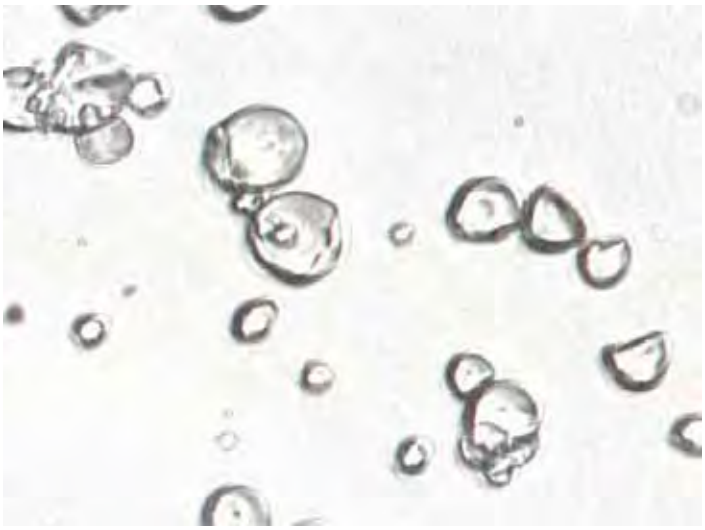


Figura 18- Grânulos de amidos de mandioca observados ao microscópio de luz.

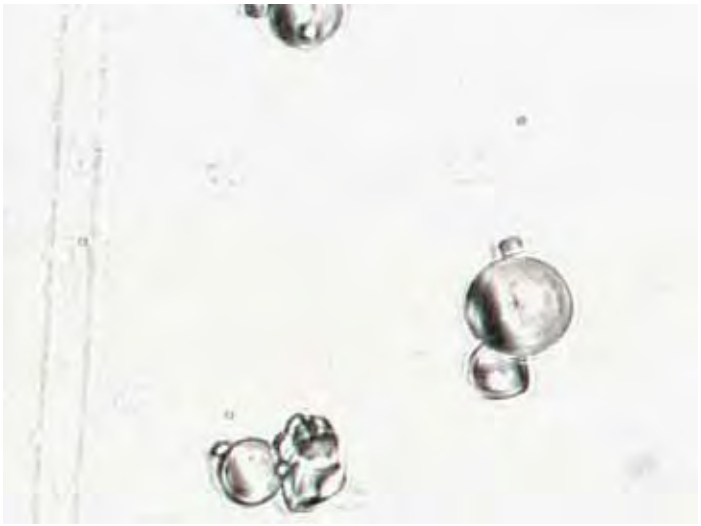


Figura 19- Grânulos de amidos de batata-doce observados ao microscópio de luz.

4.1.3- Forma e distribuição de tamanho dos grânulos

Os tamanhos dos grânulos dos amidos de mandioca e batata-doce foram determinados por microscopia óptica, a partir da média do diâmetro maior dos grânulos, e estão expostos na Tabela 13.

Tabela 13- Tamanho dos grânulos dos amidos nativos.

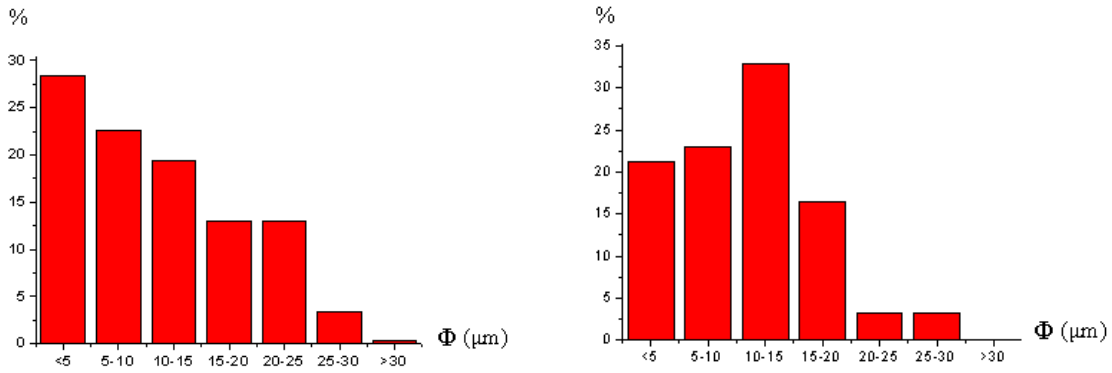
Amidos	Tamanho (μm)		
	Φ Menor	Φ Maior	Média da População
Mandioca	2,37	30,84	11,34
Batata-doce	2,55	27,74	10,72

O amido de mandioca apresentou média de diâmetro maior variando de 2,37μm a 30,84 μm enquanto o amido de batata-doce apresentou diâmetro variando de 2,55μm a 27,74 μm.

Serrano e Franco (2005) reportaram que o tamanho dos grânulos de amido de mandioca poderia variar de 5 a 40 μm, enquanto que Moorthy (2001), Tian, Rickard e Blanshard (1991), Moorthy, Rickard e Blanshard (1996), Swinkels (1985) e Defloor, Dehing e Delcour (1998) encontraram grânulos que variam de 4 a 43 μm. Os valores encontrados estão de acordo com Garcia et al. (1997), que encontraram grânulos com diâmetros entre 3 e 30 μm e diâmetro médio de 15μm.

Os valores encontrados para os amidos de batata-doce estão dentro da faixa de tamanho de grânulos relatados por Takeda *et al.* (1986), Madamaba, Bustrillos e San Pedro (1975), que encontraram valores que variaram de 2 a 72 μm.

Analisando a distribuição de tamanho dos grânulos, apresentada na Figura 17, pode-se notar que o amido de mandioca apresentou maior homogeneidade, enquanto o amido de batata-doce apresentou maior porcentagem de grânulos entre 10 e 15 μm.



(a) (b)

Figura 20- Distribuição dos grânulos de amidos de mandioca (a) e batata-doce (b).

4.1.4- Microscopia eletrônica de varredura

Nas Figuras 21 e 22 pode-se visualizar as formas dos grânulos de amidos de mandioca e batata doce nas fotos produzidas por microscopia eletrônica.

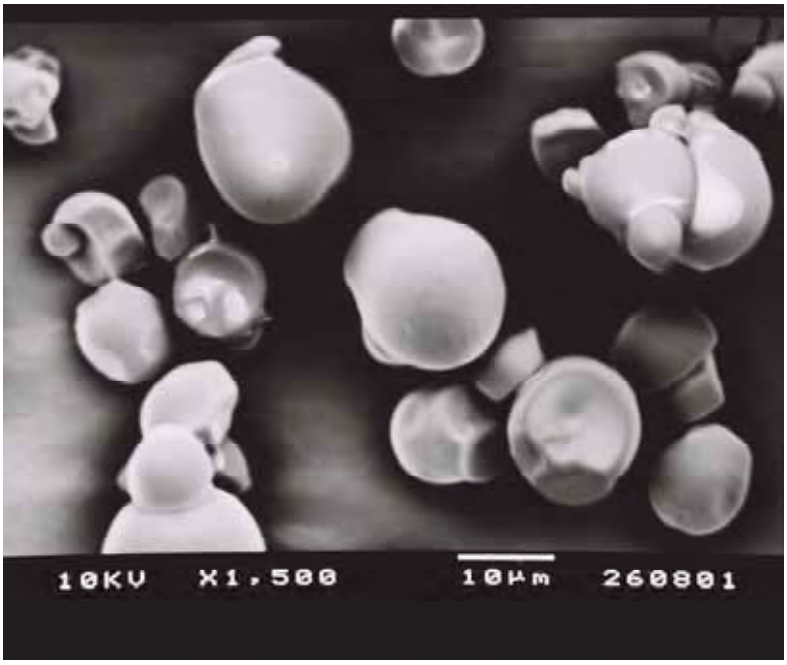


Figura 21 - Fotomicrografia de grânulos de amido de mandioca.

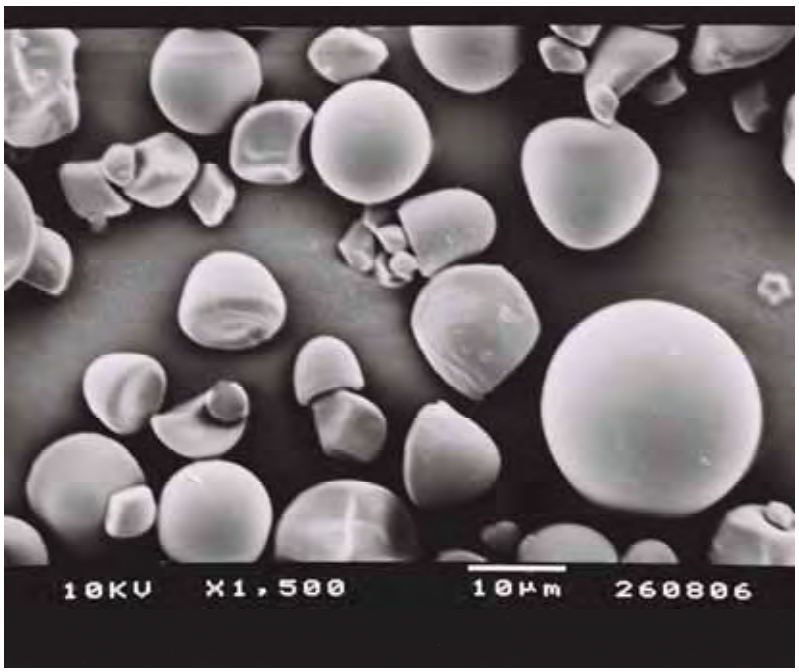


Figura 22 - Fotomicrografia de grânulos de amido de batata-doce.

Os amidos de mandioca e batata-doce apresentaram grande variação de tamanho e superfícies lisas. Alguns grânulos apresentaram depressões na superfície, conferindo aspecto e formato irregular e truncado.

Observa-se que no amido de mandioca predominaram os formatos redondo, poligonal e truncado com depressões na superfície. Segundo Rickard et al. (1991), as formas encontradas para o amido de mandioca são redonda, oval, truncada, poligonal e cilíndrica.

A observação dos grânulos de amido de batata-doce mostrou formatos característicos, com grânulos redondos, poliédricos e alguns côncavo-convexos. Garcia & Walter (1998) citam as formas redonda, oval e poligonal para grânulos de amido de batata-doce.

4.1.5- Difração de raios-X

Os grânulos de amido proporcionam padrões específicos de difração de raios-X, por serem parcialmente cristalinos. Os padrões de cristalinidade são definidos com base nos espaços interplanares e na intensidade relativa das linhas de difração dos raios-X (ZOBEL, 1964). Os difractogramas de raios-X dos grânulos de amidos de mandioca e batata-doce podem ser observados na Figura 23.

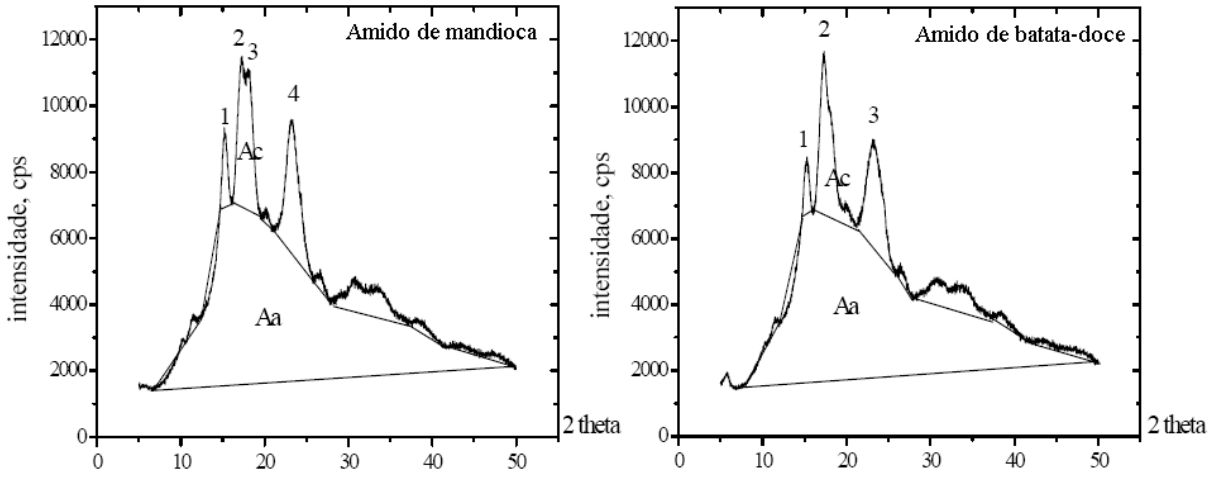


Figura 23- Difractogramas de raios-X dos grânulos dos amidos de mandioca e batata-doce.

O amido de mandioca apresentou quatro picos principais em torno dos ângulos de difração de 15, 17, 18 e 23º a 2Θ, confirmando resultados encontrados por Franco, Ciacco e Tavares (1988). O amido de batata-doce apresentou três picos principais em torno dos ângulos de difração de 15, 17 e 23º a 2Θ, valores estes encontrados por Hoover (2001).

De acordo com Cereda et al. (2002), o padrão do tipo A apresenta picos de maior intensidade em 2θ de 15, 17, 18 e 23 e o tipo B em 5,6; 15, 17, 22 e 23. O padrão tipo A, termodinamicamente mais estável e mais denso do que o padrão B, indica maior coesividade entre as moléculas (TEIXEIRA et al., 1998).

Os amidos de mandioca e batata-doce apresentaram difractogramas de raios-X caracterizados como padrão tipo A.

4.1.6- Propriedades de pasta

As propriedades viscoamilográficas são consideravelmente afetadas pela composição do amido, concentração de amilose e amilopectina e principalmente pelo tamanho destes biopolímeros. A amilopectina favorece o inchamento do grânulo de amido e o empastamento, enquanto que a amilose e lipídeos o inibem (JANE et al., 1999). As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e a retrogradação são os principais determinantes do comportamento de pasta, as quais são medidas principalmente pelas mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento das suspensões de amido.

As propriedades de pasta dos amidos de mandioca e batata-doce determinados pelo Rápido Visco Analisador (RVA) podem ser observadas na Tabela 14.

Tabela 14 - Propriedades de pasta dos amidos de mandioca e batata-doce.

Amidos	Viscosidade (RVU)				Tempo de pico (min)	Temp. de pasta (ºC)
	Pico	Quebra	Final	Tend. Retrog.		
Mandioca	432,3	233,3	289,6	99,6	5,7	66,5
Batata-doce	306,0	161,8	229,9	85,7	6,5	71,6

(*) cada valor representa a média de duas repetições.

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. As maiores quebras de viscosidade foram observadas nos amidos de mandioca. Observa-se que o amido de mandioca apresentou também maior pico e maior tendência a retrogradação, indicando maior sensibilidade à temperatura e ao atrito mecânico. A menor temperatura de pasta e menor tempo para atingir a fusão dos cristais dos amidos de mandioca indicam que este é de fácil cozimento e possui fraca organização no grânulo, originando géis fracos.

A tendência à retrogradação mede a diferença entre a viscosidade final e o menor valor de viscosidade após o pico. Esta propriedade permite avaliar o comportamento da pasta durante o resfriamento. As menores tendências à retrogradação foram observadas para o amido de batata-doce.

O amido de batata-doce é descrito na literatura como resistente à desintegração mecânica durante a gelatinização quando comparada com outros amidos (TAKEDA et al., 1986), entretanto, este fato não foi observado neste trabalho, apesar do valor de quebra deste amido ter sido inferior àquele observado para o amido de mandioca.

O teor de amilose é um dos fatores que alteram as propriedades de pasta, entretanto os valores encontrados nos amidos de mandioca e batata-doce foram muito semelhantes. A composição é outro fator que pode influenciar nas propriedades de pasta dos amidos. Os amidos de mandioca e batata-doce possuem baixas concentrações de matéria graxa e proteína, entretanto, o amido de batata-doce apresentou maiores teores de proteínas.

4.1.7- Gelatinização

O amido quando aquecido em excesso de água (>60% b.u) sofre uma transição de segunda ordem, irreversível, denominada gelatinização, que corresponde ao rompimento, expansão e hidratação da estrutura granular e ainda solubilização das macro-moléculas constituintes do amido. Esta transição pode ser obtida através de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

A gelatinização de muitos amidos granulares nativos envolve duas endotermas. A primeira endoterma depende da cristalinidade do grânulo de amido e a segunda está relacionada com o complexo amilose-lipídeo (TANG; WATANABE; MITSUNAGA, 2002). De acordo com os resultados obtidos, apenas uma endoterma foi observada para os amidos estudados. Isto indica que nestes amidos não há amilose complexada com lipídeos, o que era esperado, pois em amidos de raízes e tubérculos a quantidade de lipídeos é baixa.

As propriedades térmicas de gelatinização dos amidos nativos de mandioca e batata-doce podem ser vistas na Tabela 15.

Tabela 15- Propriedades de gelatinização dos amidos nativos de mandioca e batata-doce.

Amidos	Gelatinização			
	T_i (ºC)	T_p (ºC)	T_f (ºC)	ΔH (J/g)
Mandioca	58,75 ± 1,24	64,81 ± 0,28	72,58 ± 0,08	13,22 ± 0,40
Batata-doce	59,60 ± 0,72	65,17 ± 0,16	75,05 ± 0,20	12,74 ± 0,02

Comparando as temperaturas iniciais de gelatinização (T_i) obtidas do DSC com as temperaturas de pasta do RVA para os dois amidos, observa-se que as temperaturas iniciais apresentaram menores valores em relação aos das temperaturas de pasta. Segundo Jane *et al.* (1999) isto ocorreu devido à temperatura de pasta, obtida do RVA, estar relacionada à sensibilidade do aparelho em detectar os primeiros acréscimos na viscosidade de pasta dos amidos, diferente da temperatura inicial de gelatinização, que é detectada pelo DSC quando os primeiros grânulos começam a se desorganizar.

Quando o amido gelatiniza e incha, as ligações de hidrogênio são quebradas e os grânulos se rompem e se dissociam. Deste modo, as propriedades de gelatinização e inchamento são controladas em parte pela estrutura molecular da amilopectina, da composição do amido e da arquitetura granular (TESTER, 1997).

Os amidos de mandioca e batata-doce apresentaram valores de temperatura inicial de gelatinização próximos, sendo a temperatura inicial de gelatinização do amido de mandioca inferior. As temperaturas de pico e final também foram levemente menores para o amido de mandioca. As entalpias de gelatinização foram menores para o amido de batata-doce.

Segundo Singh et al. (2003), a presença de amilose diminui o ponto de fusão da região cristalina e a energia para o início da gelatinização. Maior energia é necessária para iniciar a fusão dos cristais na ausência de amilose, indicando que amidos com alto teor de amilose possuem maiores regiões amorfas e menores regiões cristalinas e, portanto, menores temperaturas de gelatinização. Portanto, as temperaturas iniciais de gelatinização próximas devem ser devido aos teores de amilose e índices de cristalinidade semelhantes apresentados pelos amidos de mandioca e batata-doce.

A literatura apresenta grande variação na faixa de temperatura de gelatinização do amido de mandioca, podendo T_i ser tão baixa quanto 59,82 e T_p tão alta quanto 68,3°C (JANE et.al., 1999), mas em média, T_i encontra-se próxima a 60° C (HOOVER, 2001).

4.1.8- Retrogradação

A retrogradação do amido ocorre por efeito da recristalização das moléculas de amilose e amilopectina, decorrente do agrupamento das partes lineares das moléculas de amido por meio da formação de novas ligações de hidrogênio, resultando na formação de precipitados e/ou géis (GUTKOSKI & EL-DASH, 1999). O processo é acompanhado pela saída de água do gel, uma vez que as ligações de água do amido gelatinizado foram substituídas por ligações de hidrogênio no amido retrogradado. À saída de água do gel, neste processo, denomina-se sinérese (COLLISON, 1968; ROSALINA & BHATTACHARYA, 2002).

As propriedades térmicas de retrogradação dos amidos nativos de mandioca e batata-doce podem ser vistas na Tabela 16.

Tabela 16- Propriedades de retrogradação dos amidos nativos de mandioca e batata-doce.

Amidos	Retrogradação			
	T_i (ºC)	T_p (ºC)	T_f (ºC)	ΔH (J/g)
Mandioca	42,42 ± 1,37	52,77 ± 0,58	58,13 ± 0,14	1,71 ± 0,007
Batata-doce	42,83 ± 0,48	54,86 ± 0,08	62,53 ± 0,18	1,72 ± 0,142

Amido de mandioca apresenta pouca tendência à retrogradação, fato atribuído ao baixo teor de amilose no grânulo (WHISTLER & PASCHALL, 1965).

4.2- Resultados dos ensaios prospectivos

4.2.1- Ensaio prospectivo 1

As quantidades de fósforo incorporadas e as propriedades de pasta dos amidos após a fosfatação a úmido, com porcentagens de 5 e 7% de tripolifosfato de sódio (STPP), 5 e 7% de trimetafosfato de sódio (STMP), 2% de tripolifosfato de sódio (STPP) e 5% de trimetafosfato de sódio (STMP) e 5% de tripolifosfato de sódio (STPP) e 2% de trimetafosfato de sódio (STMP), podem ser observadas na Tabela 17.

Tabela 17 – Propriedades de pasta dos amidos de mandioca modificados a úmido com STPP e/ou STMP em relação à incorporação de fósforo no amido.

Tratamento	% Fósforo	$V_{Máx}$ (RVU)	$V_{pasta\ quente}$ (95ºC) após a quebra de V	Quebra de V	V_{Final} (RVU)	Tendência Retrogradação	t Pico (min)	T Gelatinização
5% STPP / pH 8	0,047	291,4	141,0	153,8	288,0	147,0	5,5	60,1
5% STPP / pH 11	0,047	981,3	504,3	213,3	989,0	484,6	4,9	60,6
7% STPP / pH 8	0,050	344,8	151,5	193,3	331,8	180,3	5,3	58,8
7% STPP / pH 11	0,038	1177,1	756,8	420,4	1210,7	454,0	4,8	58,8
5% STMP / pH 8	0,030	569,1	213,1	356,0	353,1	140,0	5,3	87,2
5% STMP / pH 11	0,045	758,4	272,1	486,3	394,1	122,0	5,2	52,2
7% STMP / pH 8	0,039	512,5	265,9	250,7	338,4	76,6	5,2	70,1
7% STMP / pH 11	0,056	668,0	336,5	331,5	468,7	132,3	5,1	58,2
5% STPP – 2% STMP / pH 8	0,064	547,8	365,7	182,1	474,7	120,1	5,1	50,3
5% STPP – 2% STMP / pH 11	0,087	8,6	6,1	2,4	9,1	3,0	4,1	-
2% STPP – 5% STMP / pH 8	0,085	435,8	181,5	254,4	343,7	162,2	3,4	58,1
2% STPP – 5% STMP / pH 11	0,118	6,2	4,0	2,3	5,0	0,9	5,2	-
-	0	432,3	199,0	233,3	298,6	99,6	5,7	66,5

(*) cada valor representa a média de duas repetições.

Os valores de incorporação de fósforo foram inferiores aos obtidos por Lim e Saib (1993) e Muhammad et al. (2000) na fosfatação de amido de batata, milho, trigo e amido de sago respectivamente.

Não houve relação direta entre a incorporação de fósforo e as propriedades de pasta do amido.

Observou-se que os amidos com maior incorporação de fósforo apresentaram grandes quedas nas viscosidades e não apresentaram gelatinização.

4.2.2- Ensaio prospectivo 2

As quantidades de fósforo nos amidos e as propriedades de pasta dos amidos após fosfatação a seco, em pH 9,5 com 4% de tripolifosfato de sódio (STPP) para 1% de trimetafosfato de sódio (STMP), e 5% de tripolifosfato de sódio (STPP) para 1% de trimetafosfato de sódio (STMP), podem ser observadas na Tabela 18.

Tabela 18 - Propriedades de pasta dos amidos de mandioca modificados a seco com STPP e STMP em relação à incorporação de fósforo no amido.

Tratamento	% Fósforo	$V_{Máx}$ (RVU)	$V_{pasta\ quente}$ (95ºC) após a quebra de V	Quebra de V	V_{Final} (RVU)	Tendência Retrogradação	t Pico (min)	T Gelatinização
4% STPP – 1% STMP / pH 9,5 / U = 22%	0,147	930,9	205,9	725,1	164,1	-41,75	5,07	62,05
4% STPP – 1% STMP / pH 9,5 / U = 27%	0,128	721,8	282,2	439,6	388,5	106,33	5,40	64,85
4% STPP – 1% STMP / pH 9,5 / U = 32%	0,113	894,9	199,9	695,0	206,3	6,33	5,07	61,95
5% STPP – 1% STMP / pH 9,5 / U = 22%	0,132	861,5	156,3	705,2	402,4	246,08	5,33	63,6
5% STPP – 1% STMP / pH 9,5 / U = 27%	0,235	777,4	102,7	674,8	381,1	278,42	5,33	64,75
5% STPP – 1% STMP / pH 9,5 / U = 32%	0,206	853,5	157,0	696,5	257,0	100,5	5,1	61,5
-	0	432,3	199,0	233,3	298,6	99,6	5,7	66,5

(*) cada valor representa a média de duas repetições.

Na Figura 24, pode-se observar a relação da umidade inicial da reação de modificação com a incorporação de fósforo no amido.

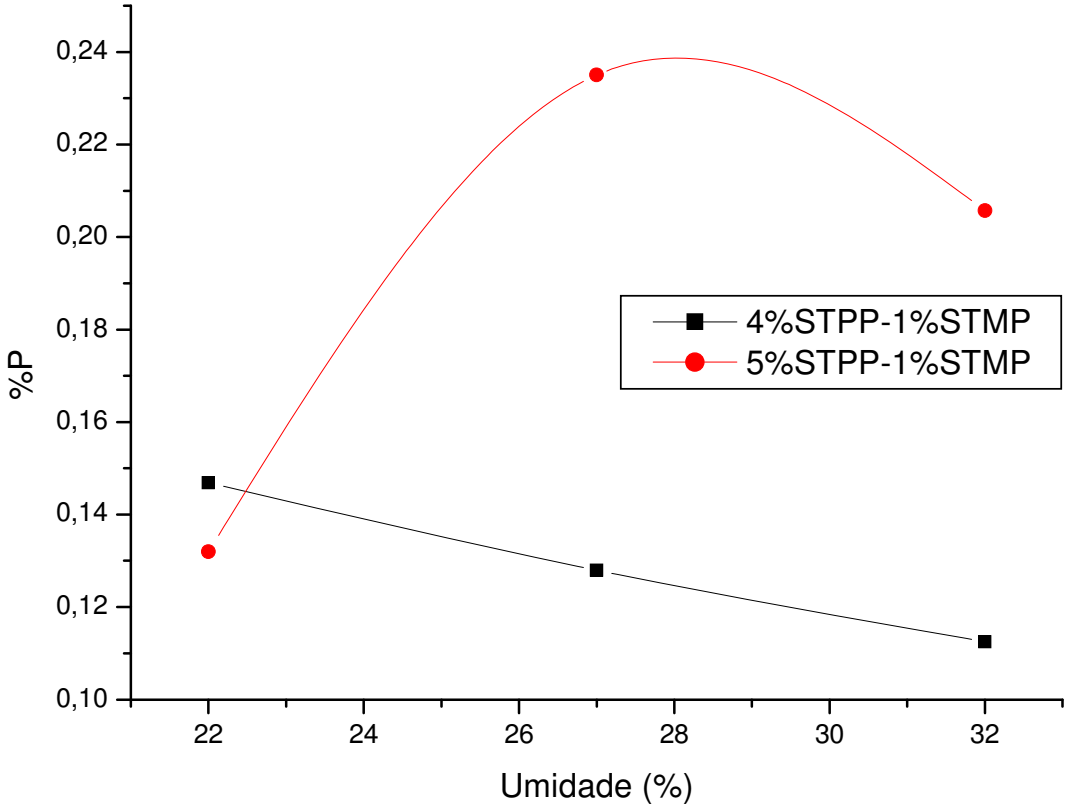


Figura 24 – Gráfico da incorporação de fósforo no amido em função da umidade inicial da reação de modificação.

A relação entre a viscosidade final e a umidade inicial da reação de modificação do amido pode ser melhor visualizada na Figura 25.

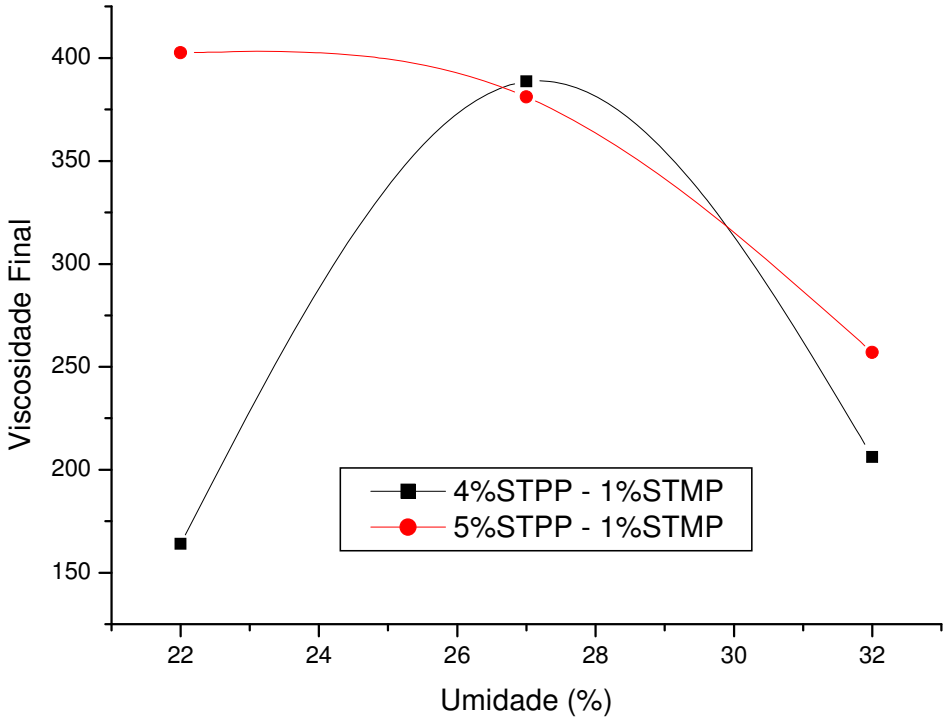


Figura 25 – Gráfico da viscosidade final em relação à umidade inicial da reação de modificação do amido.

Os valores de incorporação de fósforo foram superiores aos da fosfatação a úmido, mas ainda inferiores aos obtidos por Lim e Saib (1993) e Muhammad et al. (2000) na fosfatação de amido de batata, milho, trigo e amido de sago, respectivamente.

4.2.3- Ensaio prospectivo 3

As quantidades de fósforo nos amidos e as propriedades de pasta dos amidos após a fosfatação a úmido e a seco, com pH 9,5 e porcentagens de 5% de tripolifosfato de sódio (STPP) e 1% de trimetafosfato de sódio (STMP), podem ser observadas na Tabela 19

Tabela 19 - Propriedades de pasta dos amidos de mandioca modificados a úmido e a seco com STPP e STMP em relação à incorporação de fósforo no amido.

	% Fósforo	$V_{Máx}$ (RVU)	$V_{pasta\ quente}$ (95ºC) após a quebra de V	Quebra de V	V_{Final} (RVU)	Tendência Retrogradação	t Pico (min)	T Gelatinização
5% STPP – 1% STMP / Seco / 2h	0,045	613,3	273,83	339,4	368,4	94,58	6,07	67,20
5% STPP – 1% STMP / Seco /4h	0,093	1027,2	218,92	808,3	460,8	241,83	5,47	64,90
5% STPP – 1% STMP / Seco /6h	0,138	1027,6	255,92	771,7	408,7	152,75	5,40	62,40
5% STPP – 1% STMP / Úmido /2h	0,171	981,8	247,08	734,8	402,7	155.58	5,67	64,45
5% STPP – 1% STMP / Úmido /4h	0,237	362,3	127,25	235,6	262,4	135,17	5,27	-
5% STPP – 1% STMP / Úmido /6h	0,255	251,1	93,75	157,3	139,0	45,25	4,33	-
-	0	432,3	199,0	233,3	298,6	99,6	5,7	66,5

(*) cada valor representa a média de duas repetições.

Não ocorreu gelatinização nas duas amostras de amido modificado com as maiores incorporações de fósforo.

Na Figura 26, pode-se observar o gráfico da relação entre o tempo e a incorporação de fósforo no amido. Em ambas as reações, a incorporação de fósforo aumenta com o tempo de reação.

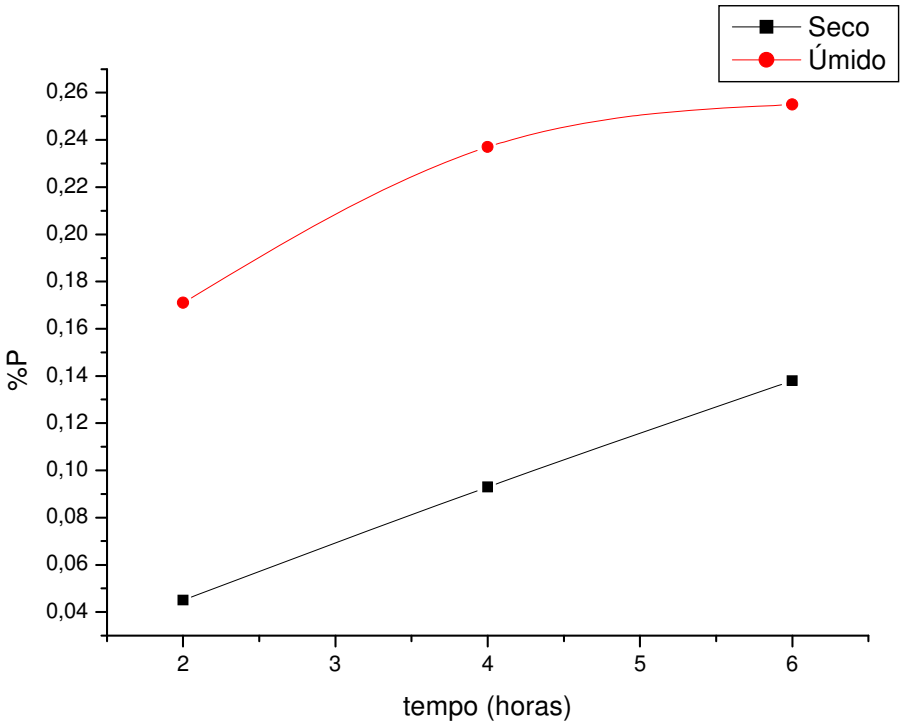


Figura 26- Gráfico da incorporação de fósforo no amido em função do tempo de aquecimento.

Na Figura 27 observa-se a relação da viscosidade final com o tempo de reação.

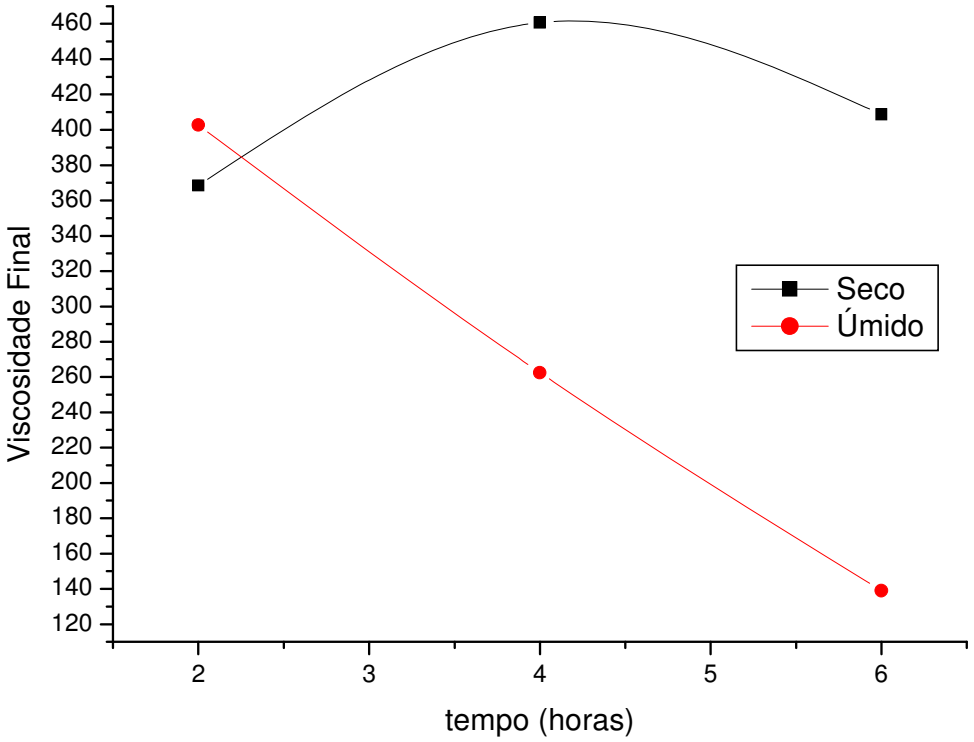


Figura 27 - Gráfico da viscosidade final em relação ao tempo de reação.

4.2.4- Ensaio prospectivo 4

As quantidades de fósforo nos amidos de mandioca e as propriedades de pasta dos amidos após a fosfatação a úmido e a seco, com pH 9,5 e porcentagens de 5% de tripolifosfato de sódio (STPP) e/ou 1% de trimetafosfato de sódio (STMP), podem ser observadas na Tabela 20.

Tabela 20 - Quantidade de fósforo incorporado aos amidos de mandioca modificados com STPP e STMP, pH 9,5, a úmido e a seco.

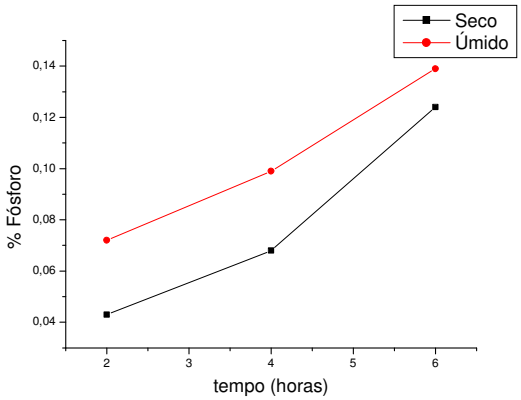
Tratamento	Tempo	Fósforo (%)	
		Úmido	Seco
5% STPP	2 horas	0,060	0,033
5% STPP	4 horas	0,072	0,046
5% STPP	6 horas	0,074	0,056
1% STMP	2 horas	0,025	0,030
1% STMP	4 horas	0,035	0,042
1% STMP	6 horas	0,046	0,047
5% STPP – 1% STMP	2 horas	0,072	0,043
5% STPP – 1% STMP	4 horas	0,099	0,068
5% STPP – 1% STMP	6 horas	0,139	0,124

Os valores de incorporação de fósforo nos amidos de mandioca foram superiores na fosfatação a úmido, mas ainda inferiores aos obtidos por Lim & Saib (1993) e Muhammad et al. (2000) na fosfatação de amido de batata, milho, e trigo.

Na Figura 28, pode-se observar os gráficos da relação entre o tempo e a incorporação de fósforo nos amidos de mandioca modificados com STPP e STMP, pH 9,5, a úmido e a seco. Em todas as reações, a incorporação de fósforo aumenta com o tempo de reação.

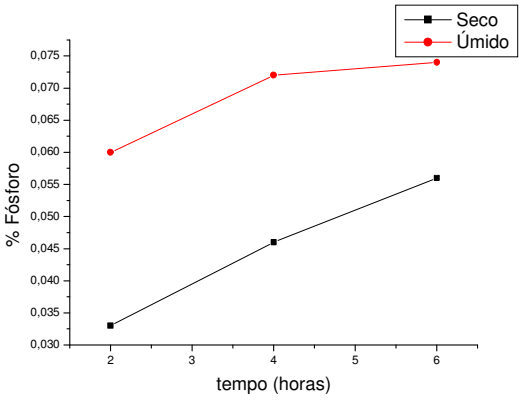
(a)

5% STPP/1% STMP



(b)

5% STPP



(c)

1% STMP

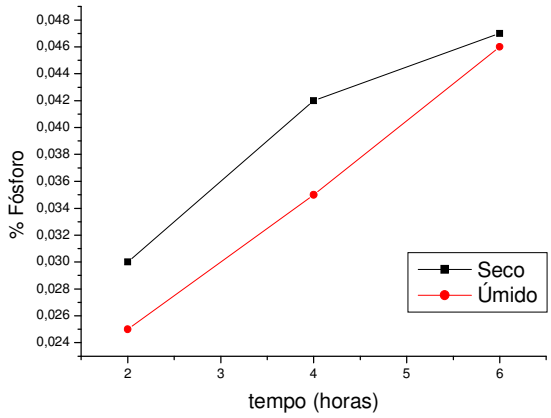


Figura 28- Gráficos da relação entre o tempo e a incorporação de fósforo no amido de mandioca modificado com 5% de STPP/1% de STMP (a), 5% de STPP (b) e 1% de STMP (c).

As propriedades de pasta dos amidos de mandioca fosfatados a seco, com porcentagens de 5% de tripolifosfato de sódio (STPP), 1% de trimetafosfato de sódio (STMP), e 5% de tripolifosfato de sódio (STPP) e 1% de trimetafosfato de sódio (STMP) podem ser observadas na Tabela 21.

As propriedades de pasta dos amidos de mandioca fosfatados a úmido, com porcentagens de 5% de tripolifosfato de sódio (STPP), 1% de trimetafosfato de sódio (STMP), e 5% de tripolifosfato de sódio (STPP) e 1% de trimetafosfato de sódio (STMP) podem ser observadas na Tabela 22.

Tabela 21 – Propriedades de pasta dos amidos de mandioca modificados a seco com STPP e/ou STMP em relação à incorporação de fósforo no amido.

	% Fósforo	$V_{Máx}$ (RVU)	$V_{pasta\ quente}$ (95ºC) após a quebra de V	Quebra de V	V_{Final} (RVU)	Tendência Retrogradação	t Pico (min)	T Gelatinização
5% STPP – 1% STMP / 6h	0,124	631,42	294,75	336,6	394,25	99,50	5,27	64,80
5% STPP / 6h	0,056	533,58	117,50	416,1	271,75	154,25	5,27	66,80
1% STMP / 6h	0,047	401,25	184,33	216,9	253,67	69,33	5,87	67,20
Nativo	0	432,3	199,0	233,3	298,6	99,6	5,7	66,5

(*) cada valor representa a média de duas repetições.

Tabela 22 – Propriedades de pasta dos amidos de mandioca modificados a úmido com STPP e/ou STMP em relação à incorporação de fósforo no amido.

	% Fósforo	$V_{Máx}$ (RVU)	$V_{pasta\ quente}$ (95ºC) após a quebra de V	Quebra de V	V_{Final} (RVU)	Tendência Retrogradação	t Pico (min)	T Gelatinização
5% STPP – 1% STMP / 6h	0,139	739,25	326,75	412,50	419,17	92,42	5,93	67,20
5% STPP / 6h	0,074	446,00	229,42	216,58	429,17	199,75	5,20	61,30
1% STMP / 6h	0,046	248,92	106,58	142,33	222,42	115,83	5,73	68,75
Nativo	0	432,3	199,0	233,3	298,6	99,6	5,7	66,5

(*) cada valor representa a média de duas repetições.

As quantidades de fósforo nos amidos de batata-doce após a fosfatação a úmido e a seco, com pH 9,5 e porcentagens de 5% de tripolifosfato de sódio (STPP) e/ou 1% de trimetafosfato de sódio (STMP), podem ser observadas na Tabela 23.

Tabela 23 - Quantidade de fósforo incorporado aos amidos de batata-doce modificados com STPP e STMP, pH 9,5, a úmido e a seco.

Tratamento	**Tempo**	**Fósforo (%)**	
		Úmido	**Seco**
5% STPP	2 horas	0,057	0,049
5% STPP	4 horas	0,074	0,066
5% STPP	6 horas	0,091	0,080
1% STMP	2 horas	0.038	0,019
1% STMP	4 horas	0,049	0,041
1% STMP	6 horas	0,058	0,051
5% STPP – 1% STMP	2 horas	0,100	0,044
5% STPP – 1% STMP	4 horas	0,106	0,103
5% STPP – 1% STMP	6 horas	0,146	0,237

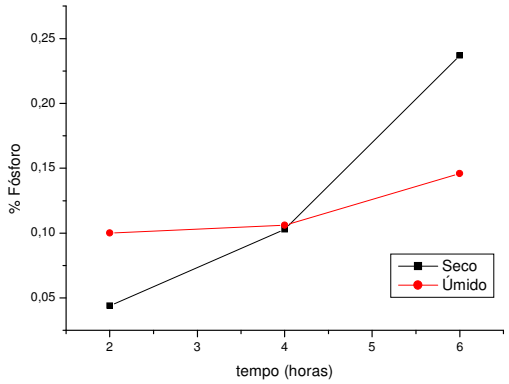
Os valores de incorporação de fósforo foram superiores na fosfatação do amido de batata-doce para ambos os tratamentos, úmido e seco.

O maior valor de incorporação de fósforo foi obtido na fosfatação a seco, com a combinação dos reagentes tripolifosfato de sódio (STPP) e trimetafosfato de sódio (STMP).

Na Figura 29, pode-se observar os gráficos da relação entre o tempo e a incorporação de fósforo nos amidos de batata-doce modificados com STPP e STMP, pH 9,5, a úmido e a seco. Novamente, em todas as reações, a incorporação de fósforo aumenta com o tempo de reação.

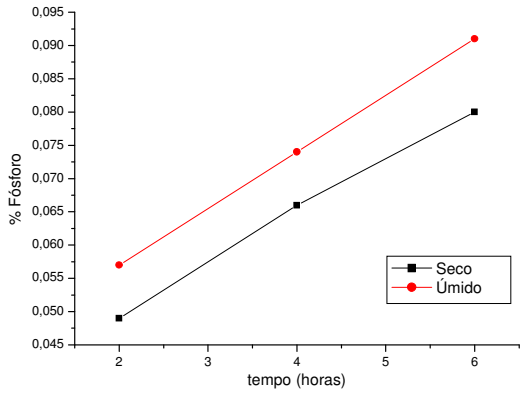
(a)

5% STPP/1% STMP



(b)

5% STPP



(c)

1% STMP

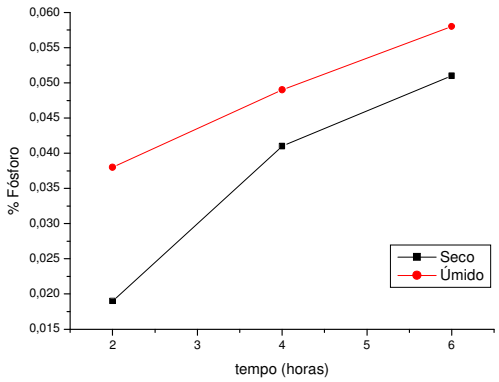


Figura 29- Gráficos da relação entre o tempo e a incorporação de fósforo no amido de batata-doce modificado com 5% de STPP/1% de STMP (a), 5% de STPP (b) e 1% de STMP (c).

As propriedades de pasta dos amidos de batata-doce fosfatados a seco, com porcentagens de 5% de tripolifosfato de sódio (STPP), 1% de trimetafosfato de sódio (STMP), e 5% de tripolifosfato de sódio (STPP) e 1% de trimetafosfato de sódio (STMP) podem ser observadas na Tabela 24.

As propriedades de pasta dos amidos de batata-doce fosfatados a úmido, com porcentagens de 5% de tripolifosfato de sódio (STPP), 1% de trimetafosfato de sódio (STMP), e 5% de tripolifosfato de sódio (STPP) e 1% de trimetafosfato de sódio (STMP) podem ser observadas na Tabela 25.

Tabela 24 – Propriedades de pasta dos amidos de batata-doce modificados a seco com STPP e/ou STMP em relação à incorporação de fósforo no amido.

	% Fósforo	$V_{Máx}$ (RVU)	V_{pasta} quente (95ºC) após a quebra de V	Quebra de V	V_{Final} (RVU)	Tendência Retrogradação	t Pico (min)	T Gelatinização
5% STPP – 1% STMP / 6h	0,237	577,71	259,00	318,7	361,96	102,96	5,60	65,83
5% STPP / 6h	0,080	524,00	223,25	300,8	329,67	106,42	5,93	66,85
1% STMP / 6h	0,051	325,09	145,45	179,6	238,05	92,58	5,8	67,98
Nativo	0	306,00	144,25	161,8	229,9	85,7	6,5	71,6

(*) cada valor representa a média de duas repetições.

Tabela 25 – Propriedades de pasta dos amidos de batata-doce modificados a úmido com STPP e/ou STMP em relação à incorporação de fósforo no amido.

	% Fósforo	$V_{Máx}$ (RVU)	V_{pasta} quente (95ºC) após a quebra de V	Quebra de V	V_{Final} (RVU)	Tendência Retrogradação	t Pico (min)	T Gelatinização
5% STPP – 1% STMP / 6h	0,146	643,42	286,53	356,88	383,18	96,65	5,87	66,74
5% STPP / 6h	0,091	393,12	173,04	220,06	278,61	105,56	5,79	67,95
1% STMP / 6h	0,058	287,01	126,02	160,98	230,24	104,21	5,77	68,37
Nativo	0	306,00	144,25	161,8	229,9	85,7	6,5	71,6

(*) cada valor representa a média de duas repetições.

A incorporação de fósforo em todos os ensaios anteriores não ultrapassou o limite permitido pelo Codex Alimentarius – FAO.

Os ensaios indicaram que o pH 9,5 foi mais adequado às reações com fósforo, e que a combinação dos reagentes tripolifosfato de sódio (STPP) e trimetafosfato de sódio (STMP) na proporção de 5% e 1% foi a mais eficiente na incorporação de fósforo. A partir desses resultados definiu-se o tratamento utilizado na produção dos amidos modificados utilizados nesse trabalho.

4.3- Caracterização dos amidos modificados

4.3.1- Determinação de fósforo no amido

As quantidades de fósforo nos amidos de mandioca e batata-doce após a fosfatação a úmido e a seco, com pH 9,5 e porcentagens de 5% de tripolifosfato de sódio (STPP) e 1% de trimetafosfato de sódio (STMP), podem ser observadas na Tabela 26.

Tabela 26 – Quantidade de fósforo incorporado aos amidos de mandioca e batata-doce modificados.

Amido	Teores de fósforo (%)[1]	
	Processo a seco	Processo a úmido
Mandioca (AM)	0,15 Bc ± 0,008	0,11Aa ± 0,009
Batata-doce (ABD)	0,20 Dd ± 0,013	0,15 Cb ± 0,013

[1] Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem significativamente entre si ao nível de 5% de significância.

A incorporação de fósforo, assim como nos ensaios anteriores, não ultrapassou o limite de 0,4% permitido pelo Codex Alimentarius – FAO.

Observa-se uma maior incorporação de fósforo nos amidos de batata-doce modificados a seco. O processo de fosfatação a seco, em pH 9,5 e porcentagens de 5% de

tripolifosfato de sódio (STPP) e 1% de trimetafosfato de sódio (STMP) foi mais eficiente para ambos os amidos.

A incorporação de fósforo no amido aumenta seu valor nutritivo, sendo o fósforo um elemento importante na nutrição humana.

4.3.2- Determinação do grau de substituição (DS)

Os graus de substituição (DS) dos amidos de mandioca e batata-doce fosfatados podem ser observados na Tabela 27.

Tabela 27- Grau de substituição (DS) dos amidos de mandioca e batata-doce fosfatados.

Amido		Grau de substituição
	% Fósforo	DS
AMS	0,15	0,007876
AMU	0,11	0,005445
ABDS	0,20	0,010517
ABDU	0,15	0,007876

(*)AMS= amido de mandioca fosfatado a seco, AMU= amido de mandioca fosfatado a úmido, ABDS= amido de batata-doce fosfatado a seco e ABDU= amido de batata-doce fosfatado a úmido.
(**) O DS foi calculado utilizando a média dos valores de porcentagem de incorporação de fósforo encontrados.

Limberger et al. (2008) relatam grau de substituição de 0,003 para amido de quirera de arroz fosfatado, valor inferior aos encontrados para os amidos de mandioca e batata-doce.

Segundo Swinkels (1996) a fosfatação do amido é geralmente operada à DS de 0,02 a 0,15 e o produto resultante contém entre 1 e 5% de fósforo. Os amidos mono-fosfato diferem de seus amidos nativos pelas seguintes características: Em DS maiores que 0,07 tendem a ser dispersos em água fria, e produtos com DS de 0,01 a 0,07 apresentam baixas temperaturas de pasta.

4.3.3- Propriedades de pasta

As propriedades de pasta dos amidos de mandioca e batata-doce fosfatados a úmido e a seco em pH 9,5 e porcentagens de 5% de tripolifosfato de sódio (STPP) e 1% de trimetafosfato de sódio (STMP) podem ser observadas na Tabela 28.

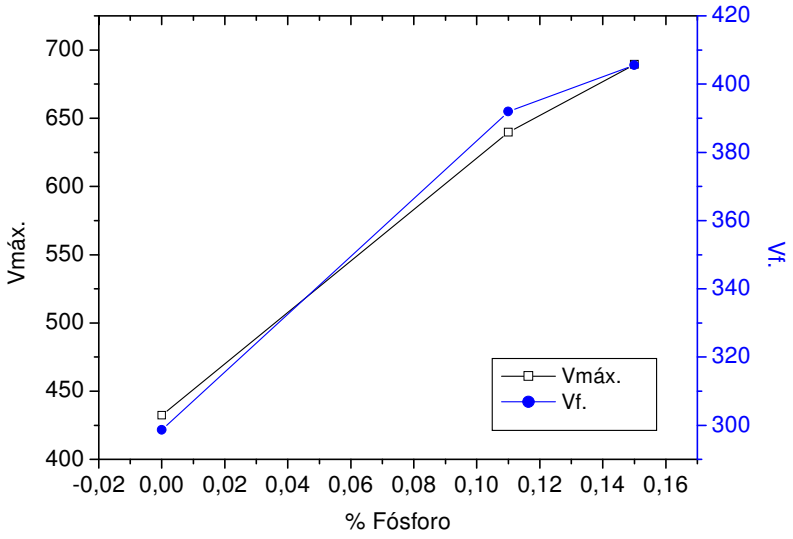
Tabela 28- Propriedades de pasta dos amidos de mandioca e batata-doce modificados com STPP e/ou STMP em relação à incorporação de fósforo no amido.

	% Fósforo	$V_{Máx}$ (RVU)	V_{pasta} quente (95ºC) após a quebra de V	Quebra de V	V_{Final} (RVU)	Tendência Retrogradação	t Pico (min)	T Gelatinização
AM	-	432,3	199,0	233,3	298,6	99,6	5,7	66,5
AMS	0,15	689,47	310,01	379,47	405,56	95,56	5,7	66,34
AMU	0,11	639,69	293,26	346,44	391,95	98,69	5,47	65,47
ABD	-	306,00	144,25	161,8	229,9	85,7	6,5	71,6
ABDS	0,20	668,81	298,59	370,24	395,56	96,98	5,74	66,46
ABDU	0,15	647,95	291,76	356,2	389,64	97,88	5,67	66,14

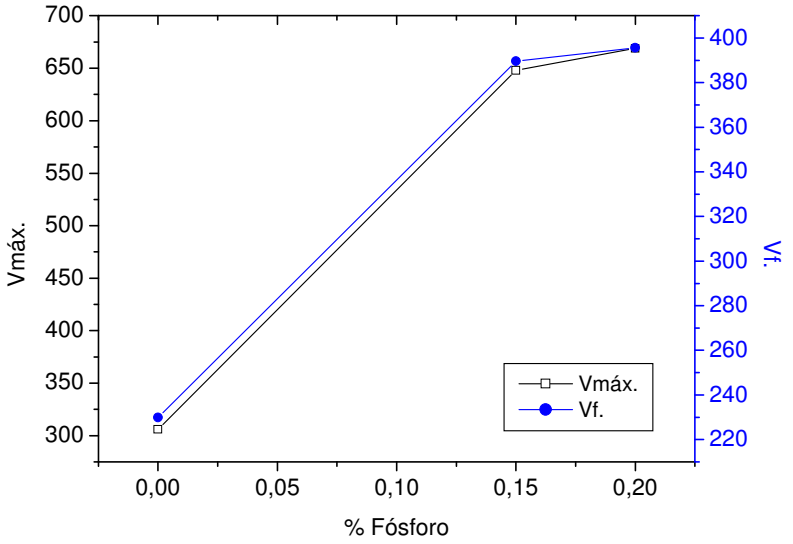
(*) cada valor representa a média de duas repetições.
(**) AM= amido de mandioca nativo, AMS= amido de mandioca fosfatado a seco, AMU= amido de mandioca fosfatado a úmido, ABD= amido de batata-doce nativo, ABDS= amido de batata-doce fosfatado a seco e ABDU= amido de batata-doce fosfatado a úmido.

O amido de mandioca fosfatado a seco foi o que apresentou maiores viscosidades máxima e final.

Na Figura 30, pode-se observar os gráficos das relações entre a viscosidade máxima e viscosidade final e a incorporação de fósforo no amido de mandioca e batata-doce. Observa-se que para ambos os amidos, a incorporação de fósforo está relacionada com o aumento das viscosidades.



(a)



(b)

Figura 30- Gráficos das relações entre a viscosidade máxima e viscosidade final e a incorporação de fósforo no amido de mandioca (a) e de batata-doce (b).

A introdução de 0,05 a 0,1 grupos hidroxietil por unidades de glucose tem considerável efeito sobre as propriedades dos géis de amido (WHISTLER & PASCHALL, 1965).

Noda et al. (2005) sugeriram que as viscosidades de pico e de quebra são influenciadas pelo tamanho dos grânulos, diminuindo conforme o tamanho dos mesmos diminui.

4.3.4 - Gelatinização

As propriedades de gelatinização do amido estão relacionadas a vários fatores, incluindo proporção de amilose e amilopectina, tipo de cristalinidade, tamanho e estrutura do grânulo de amido (LINDEBOOM; CHANG; TYLER, 2004). A amilopectina contribui para o inchamento do grânulo, enquanto a amilose e os lipídios o inibem (TESTER & MORRISON, 1990).

As propriedades térmicas de gelatinização dos amidos modificados de mandioca e batata-doce podem ser vistas na Tabela 29.

Tabela 29- Propriedades de gelatinização dos amidos modificados de mandioca e batata-doce.

Amidos	Gelatinização			
	T_i (ºC)	T_p (ºC)	T_f (ºC)	ΔH (J/g)
AM	58,75 ± 1,24	64,81 ± 0,28	72,58 ± 0,08	13,22 ± 0,40
AMS	58,84 ± 0,18	67,38 ± 0,04	74,69 ± 0,02	9,22 ± 0,07
AMU	51,59 ± 0,94	61,16 ± 0,08	71,91 ± 0,06	10,90 ± 0,03
ABD	59,60 ± 0,72	65,17 ± 0,16	75,05 ± 0,20	12,74 ± 0,02
ABDS	59,96± 0,57	67,09 ± 0,59	78,95 ± 0,53	9,88 ± 0,65
ABDU	50,88 ± 0,23	60,11 ± 0,21	77,34 ± 0,45	8,97 ± 0,64

(*) AM= amido de mandioca nativo, AMS= amido de mandioca fosfatado a seco, AMU= amido de mandioca fosfatado a úmido, ABD= amido de batata-doce nativo, ABDS= amido de batata-doce fosfatado a seco e ABDU= amido de batata-doce fosfatado a úmido.

A T_i de gelatinização reduziu para os amidos de mandioca e batata-doce modificados a úmido, enquanto para os amidos de mandioca e batata-doce modificados a seco apresentou um pequeno aumento.

Com a fosfatação do amido ocorreu a diminuição do ΔH, sendo necessário menos energia para a transição do estado cristalino para o amorfo. Após a modificação do amido, pode ter ocorrido uma diminuição das forças de interação das moléculas, ou uma diminuição na cristalinidade do grânulo.

4.3.5- Retrogradação

As propriedades térmicas de retrogradação dos amidos modificados de mandioca e batata-doce podem ser vistas na Tabela 30.

Tabela 30- Propriedades de retrogradação dos amidos modificados de mandioca e batata-doce.

Amidos	Retrogradação			
	T_i (ºC)	T_p (ºC)	T_f (ºC)	ΔH (J/g)
AM	42,42 ± 1,37	52,77 ± 0,58	58,13 ± 0,14	1,71 ± 0,007
AMS	58,84 ± 0,18	67,38 ± 0,04	74,69 ± 0,02	9,22 ± 0,07
AUM	51,59 ± 0,94	61,16 ± 0,08	71,91 ± 0,06	10,90 ± 0,03
ABD	42,83 ± 0,48	54,86 ± 0,08	62,53 ± 0,18	1,72 ± 0,142
ABDS	59,96± 0,57	67,09 ± 0,59	78,95 ± 0,53	9,88 ± 0,65
ABDU	50,88 ± 0,23	60,11 ± 0,21	77,34 ± 0,45	8,97 ± 0,64

(*) AM= amido de mandioca nativo, AMS= amido de mandioca fosfatado a seco, AMU= amido de mandioca fosfatado a úmido, ABD= amido de batata-doce nativo, ABDS= amido de batata-doce fosfatado a seco e ABDU= amido de batata-doce fosfatado a úmido.

Amidos retrogradados mostram gelatinização e entalpias menores do que a dos amidos nativos, pelo fato de apresentarem cristalinidade mais fraca dos grânulos (SASAKI & MATSUKI, 2000).

Baixas tendências a retrogradação indicam severidade dos tratamentos, com degradação dos polímeros, rompimento das estruturas moleculares e redução da capacidade de recristalização dos mesmos.

Os amidos fosfatados apresentaram Ti, Tp, Tf e ΔH superiores aos dos amidos nativos. As ligações com fósforo podem ter provocado um aumento nas forças de interação. As ligações inter e intra molecular em posições aleatórias no grânulo de amido estabilizam e fortalecem o grânulo (ACQUARONE & RAO, 2003). Na fosfatação do amido ocorre dupla modificação, uma combinação de substituição com ligação cruzada que dificulta a retrogradação (WURZBURG, 1986).

4.3.6- Sinérese

A sinérese (liberação de água) dos géis de amido congelados por 14 e 21 dias pode ser observada na Tabela 31.

Tabela 31 – Liberação de água dos amidos.

Amido	Tratamento	Liberação de água (%)[1]	
		14 dias	21 dias
Mandioca	-	17,12 Aa ± 0,54	19,72 Aa ± 1,74
Mandioca	Seco	6,47 Cb ± 0,40	14,45 Bb ± 0,03
Mandioca	Úmido	6,67 Eb ± 0,51	15,32 Dc ± 0,33
Batata-doce	-	14,32 Gc ± 0,51	24,24 Fd ± 0,96
Batata-doce	Seco	6,55 Ib ± 1,09	13,31 He ± 0,84
Batata-doce	Úmido	7,33 Lb ± 0,51	14,92 Jb ± 0,64

[1] Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem significativamente entre si ao nível de 5% de significância.

Após a gelatinização do amido, conforme a temperatura diminui, as cadeias de amido tendem a interagir mais fortemente entre si, obrigando a água a sair, provocando a sinérese.

A sinérese foi significativamente influenciada pela modificação. Observou-se uma redução da sinérese com a fosfatação do amido tanto para os amidos de mandioca, como para os de batata-doce, provavelmente porque a incorporação de fosfato no

amido previne a retrogradação, responsável pela perda de água por sinérese. Essa redução pode ser visualizada no gráfico da Figura 31.

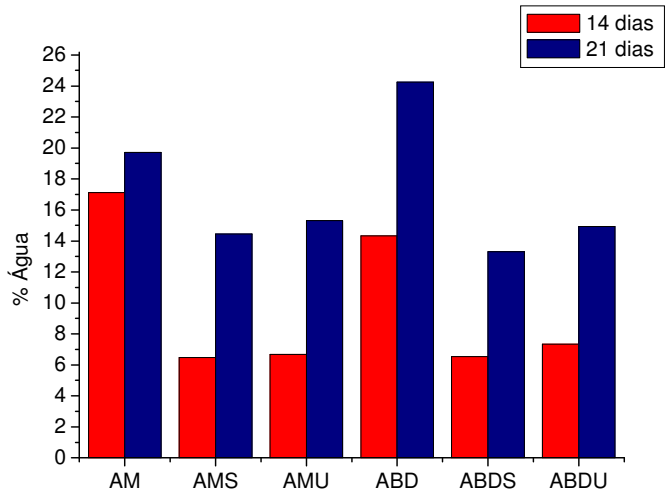


Figura 31- Gráfico da sinérese dos amidos nativos e fosfatados.

4.3.7- Perfil de açúcares

Os perfis de açúcares foram determinados por cromatografia líquida e os resultados estão expostos na Tabela 32.

Tabela 32- Perfil de açucares.

Amido	Tratamento	Açucares (%)			
		Maltotetraose	Maltotriose	Maltose	Glicose
Mandioca	-	-	-	-	-
Mandioca	Seco	-	-	-	-
Mandioca	Úmido	-	-	-	-
Batata-doce	-	0,19038	0,25891	1,97322	2,3958
Batata-doce	Seco	-	-	0,88915	0,0958
Batata-doce	Úmido	-	-	1,65794	0,3872

Nos amidos de mandioca nativos e modificados não foram detectados os açúcares maltotetraose, maltotriose, maltose e glicose. Tanto a mandioca quanto a batata doce são raízes eminentemente calóricas, sendo o amido o principal carboidrato, durante o armazenamento da batata-doce, parte do amido se converte em açucares.

As concentrações de monossacarídeos, dissacarídeos e trissacarídeos do amido de batata-doce diminuíram após a fosfatação. Provavelmente houve uma repolimerização. Uma possível explicação para a diminuição das concentrações de açucares seria a ligação dos monossacarídeos ao fosfato se tornando indisponíveis.

4.3.8- Solubilidade

Amidos de diferentes fontes botânicas apresentam solubilidade dos grânulos distintas. As solubilidades dos amidos de mandioca e batata-doce podem ser observadas na Tabela 33.

Tabela 33 - Solubilidade dos amidos de mandioca e batata-doce.

Amido	Tratamento	Solubilidade (%)		
		75ºC	85ºC	95ºC
Mandioca	-	12	21	18
Mandioca	Seco	10	17	41
Mandioca	Úmido	11	23	35
Batata-doce	-	12	19	21
Batata-doce	Seco	20	24	22
Batata-doce	Úmido	26	23	17

4.3.9- Grau de polimerização (DP)

O grau de polimerização (DP) do amido foi calculado pelo total de carboidratos dividido pelo açúcar redutor, e os resultados estão expostos na Tabela 34.

Tabela 34- Grau de polimerização (DP)

	Tratamento	DP
Mandioca	-	533,44
Mandioca	Seco	1277,24
Mandioca	Úmido	1167,14
Batata-doce	-	323,78
Batata-doce	Seco	369,53
Batata-doce	Úmido	296,07

4.3.10- Transmissão de luz da pasta de amido e claridade do gel armazenado sob refrigeração

A transparência/opacidade da pasta de amido é um atributo importante de qualidade deste produto e varia consideravelmente com a fonte botânica. Maiores teores de amilose no amido resultam em pastas mais opacas enquanto teores menores propiciam pastas mais claras (ZIEMBA, 1965). A transmitância de luz e a claridade das pastas de amido após 14 dias foram medidas a 650 namômetros (nm) e estão expostas na Tabela 35.

Tabela 35 – Transmitância de luz das pastas de amido de mandioca e batata-doce (650 nm).

Amido	Tratamento	Transmitância (%)[1]	
		1 dias	14 dias
Mandioca	-	56,0 Aa	53,3 Aa
Mandioca	Seco	59,2 Cb	50,0 Bb
Mandioca	Úmido	54,1 Ec	51,7 Dab
Batata-doce	-	31,3 Gd	18,9 Fcd
Batata-doce	Seco	29,5 Id	17,1 Hc
Batata-doce	Úmido	31,0 Ld	20,3 Jd

[1] Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem significativamente entre si ao nível de 5% de significância.

O valor encontrado foi inferior ao relatado por Craig et. al. (1989), que encontraram 73% de transmitância a 650 namômetros (nm) para amido de mandioca.

Os grânulos de alguns amidos tais como o de mandioca se dispersam quase que completamente em agua quente, mas as imagens vistas através de suas pastas não são tão claras quanto àquelas vistas em amido de batata. Segundo Craig et. al. (1989), durante a dissolução as moléculas do amido de mandioca têm conformação em colapso, e podem se associar para formar zonas de junção. Estas zonas são grandes se comparadas com o comprimento de onda da iluminação. A luz é dispersa por reflexão da superficie destas zonas e as pastas parecem brancas contra um fundo preto.

A avaliação da porcentagem de transmitância dos géis armazenados durante 14 dias sob refrigeração revelou uma pequena redução na claridade das pastas para todos os amidos. A tendência à redução da claridade da pasta de amidos armazenados sob refrigeração está relacionada principalmente a sua retrogradação. Geralmente, amidos com maior resistencia à retrogradação não reduzem a claridade de suas pastas (STAHL, 2003).

Os amidos de mandioca apresentaram maior claridade em relação aos amidos de batata-doce. Os teores de proteínas e matérias graxas são mínimos na mandioca, enquanto na batata-doce, esses teores são maiores e há disponibilidade de acúcares solúveis, que podem provocar rancificação e reação de Maillard, causando escurescimento. A retrogradação causa opacidade do gel de amido.

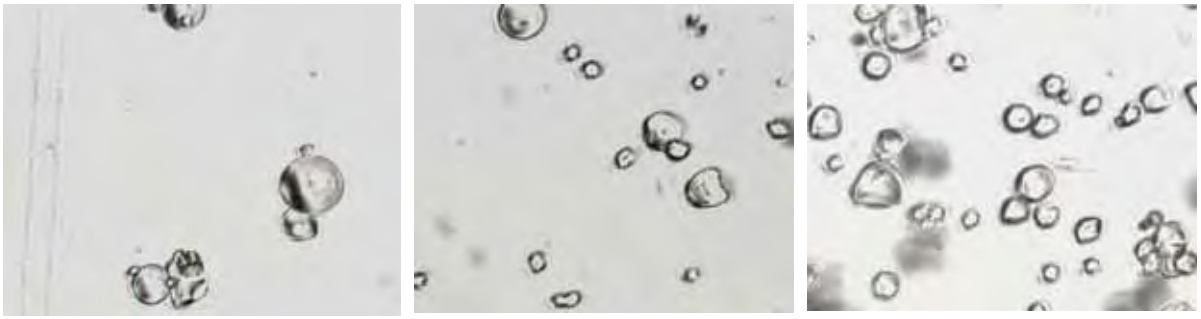
4.3.11- Microscopia de luz

Os grânulos dos amidos de mandioca e batata-doce fosfatados foram observados por microscopia de luz. Nas fotos produzidas (Figura 32 e 33) pode-se visualizar a forma dos mesmos e compará-los aos amidos nativos.



(a) (b) (c)

Figura 32- Grânulos de amidos de mandioca nativo (a), fosfatado a úmido (b) e fosfatado a seco (c) observados ao microscópio de luz.



(a) (b) (c)

Figura 33- Grânulos de amidos de batata-doce nativo (a), fosfatado a úmido (b) e fosfatado a seco (c) observados ao microscópio de luz.

4.3.12- Forma e distribuição de tamanho de grânulos

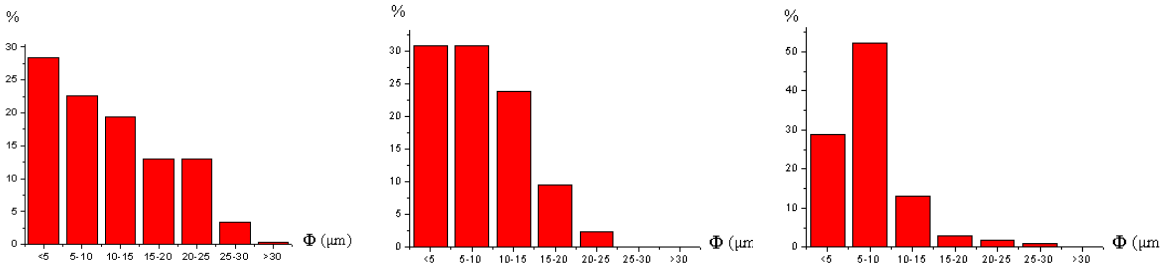
Os tamanhos dos grânulos dos amidos de mandioca e batata-doce nativos e modificados foram determinados por microscopia óptica, a partir da média do diâmetro maior dos grânulos, e estão expostos na Tabela 36.

Tabela 36 - Tamanho dos grânulos dos amidos nativos e modificados.

Amidos	Tamanho (μm)		
	Φ Menor	Φ Maior	Média da População[1]
Mandioca (AM)	2,37	30,84	11,34 a
Mandioca (AMS)	2,63	22,12	8,63 b
Mandioca (AMU)	2,37	27,12	7,58 b
Batata-doce (ABD)	2,55	27,74	10,72 a
Batata-doce (ABDS)	2,12	19,2	8,13 b
Batata-doce (ABDU)	2,74	28,28	10,53 a

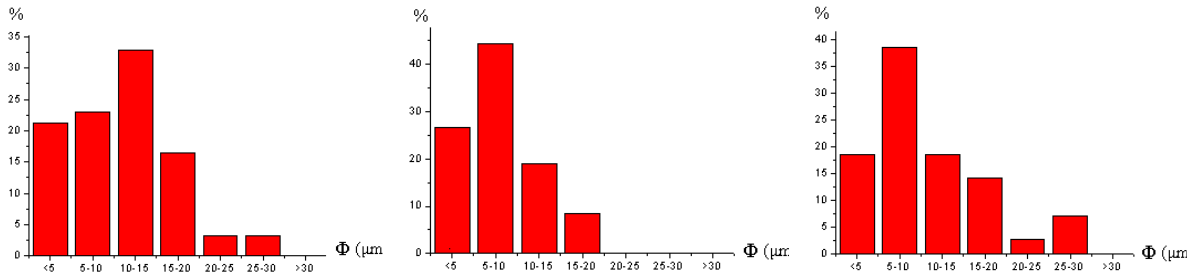
[1] Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem significativamente entre si ao nível de 5% de significância.
(*) M= amido de mandioca nativo, MS= amido de mandioca fosfatado a seco, MU= amido de mandioca fosfatado a úmido, BD= amido de batata-doce nativo, BDS= amido de batata-doce fosfatado a seco e BDU= amido de batata-doce fosfatado a úmido.

Analisando as distribuições de tamanho dos grânulos, apresentadas nas Figuras 34 e 35, pode-se notar que o amido de mandioca nativo apresentou maior homogeneidade.



(a) (b) (c)

Figura 34- Distribuição de tamanho de grânulos de amidos de mandioca nativo (a), fosfatado a úmido (b) e fosfatado a seco (c) observados ao microscópio de luz.



(a) (b) (c)

Figura 35- Distribuição de tamanho de grânulos de amidos de batata-doce nativo (a), fosfatado a úmido (b) e fosfatado a seco (c) observados ao microscópio de luz.

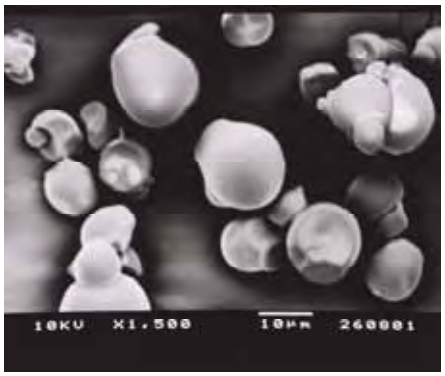
Prováveis diferenças encontradas nos valores do diâmetro dos grânulos pode ser ocasionada devido ao uso de plantas de diferentes variedades, idades ou épocas de colheita. De fato, a variação no tamanho e na forma nos grânulos de amido é também devido à origem biológica. Badenhuizen (1969) afirma que a morfologia dos grânulos de amido depende da bioquímica do cloroplasto e amiloplasto, como também da fisiologia da planta. Além disso, o uso de diferentes metodologias de mensuração do tamanho pode levar a resultados conflitantes.

Ocorreu uma pequena diminuição no tamanho dos grânulos de amido de mandioca e batata-doce fosfatados. Essa diminuição pode ser devido ao reacomodamento da estrutura cristalina ocasionado pelo processo de fosfatação. No processo de "anelamento" do amido, semelhante comportamento pode ser observado devido a reacomodação das amilopectinas no grânulo.

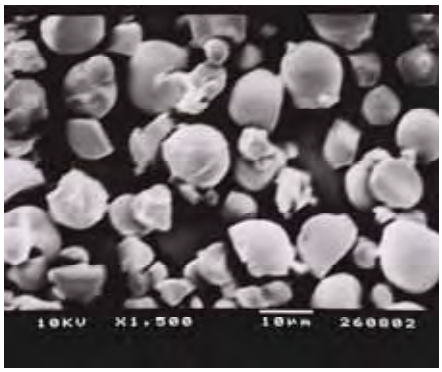
4.3.13- Microscopia eletrônica de varredura

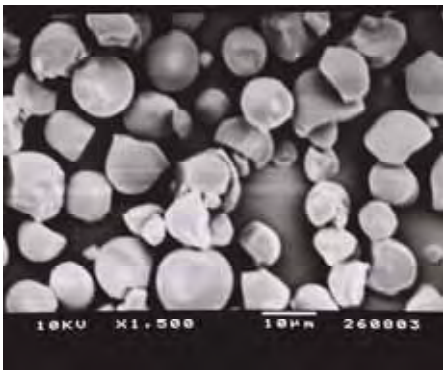
Nas Figuras 36 e 37 pode-se visualizar por microscopia eletrônica de varredura as formas dos grânulos de amidos de mandioca e batata-doce nativos e fosfatados a úmido e a seco.

(a)

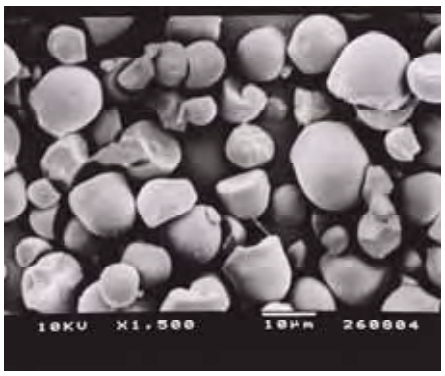


(b)





(c)



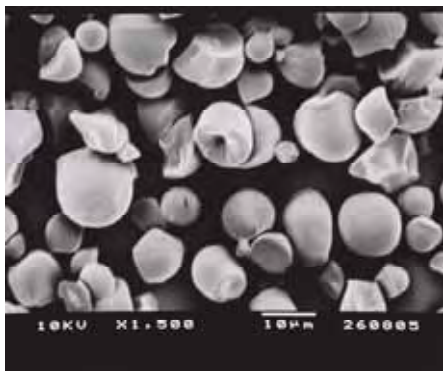
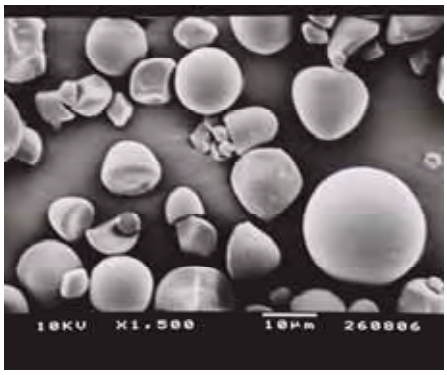
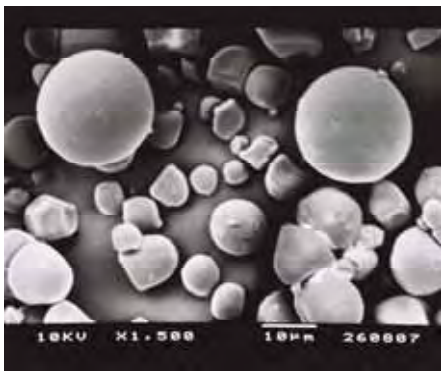


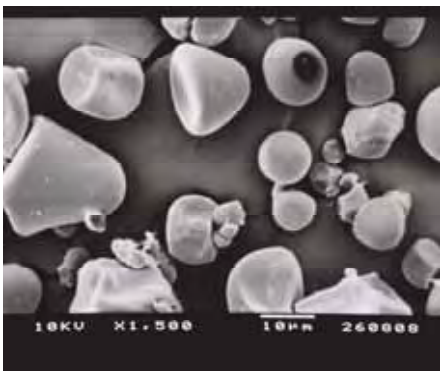
Figura 36- Fotomicrografia de grânulos de amido de mandioca nativo (a), fosfatado a úmido (b) e fosfatado a seco (c)

(a)

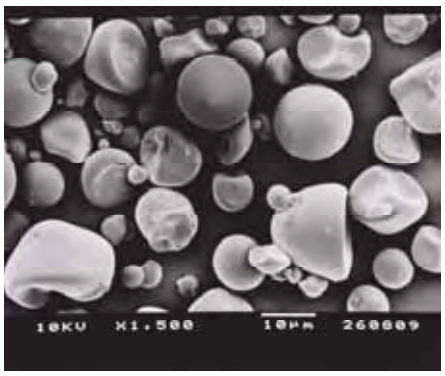


(b)





(c)



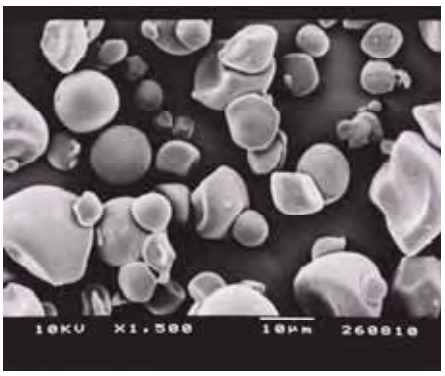
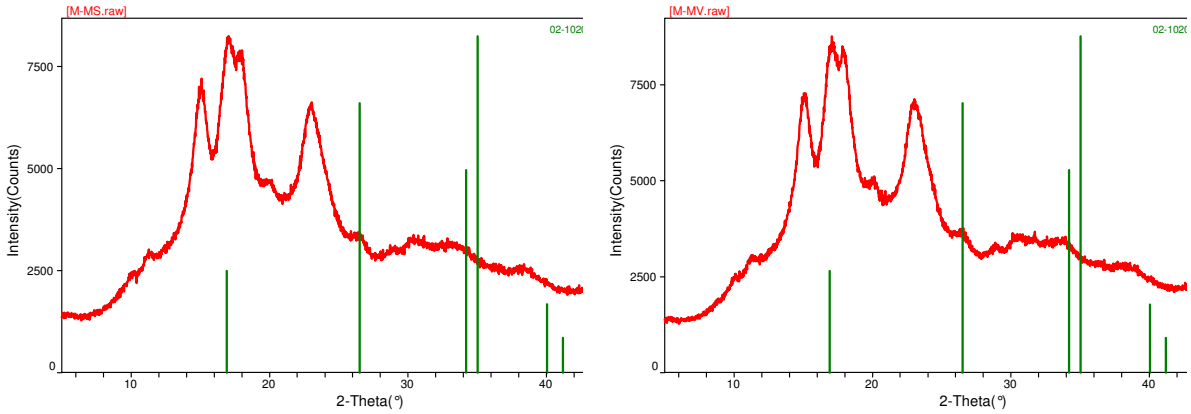


Figura 37- Fotomicrografia de grânulos de amido de batata-doce nativo (a), fosfatado a úmido (b) e fosfatado a seco (c)

4.3.14- Difração por Raios-X

Os difractogramas de raios-X dos grânulos dos amidos de mandioca fosfatados a úmido e a seco podem ser observados na Figura 38.

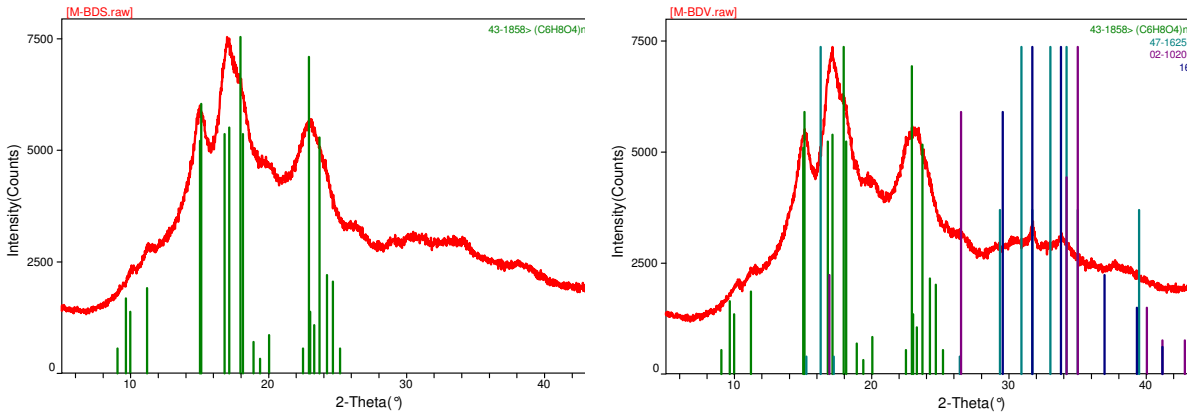


(a) (b)

Figura 38- Difractogramas de raios-X dos grânulos dos amidos de mandioca fosfatados a úmido (a) e a seco (b).

Os amidos de mandioca fosfatados mantiveram as características já observadas no difractograma do amido nativo, apresentando os quatro picos principais em torno dos ângulos de difração de 15, 17, 18 e 23º a 2Θ e padrão A. A presença de fósforo foi acusada em torno do ângulo de difração 35º a 2Θ.

Os difractogramas de raios-X dos grânulos dos amidos de batata-doce fosfatados a úmido e a seco podem ser observados nas Figura 39.



(a) (b)

Figura 39- Difractogramas de raios-X dos grânulos dos amidos de batata-doce fosfatados a úmido (a) e a seco (b).

Os amidos de batata-doce também mantiveram as características observadas no difractograma do amido nativo, apresentando três picos principais em torno dos ângulos de difração de 15, 17 e 23º a 2Ɵ e padrão tipo A. A presença de fósforo pode ser observada em torno do ângulo de difração 35º a 2Ɵ.

Ambos os amidos apresentaram o mesmo comportamento antes de depois da fosfatação, o que significa que a estrutura do grânulo não foi afetada no processo.

4.4- Caracterização do sorvete

Os sorvetes produzidos com a utilização de amidos de mandioca e batata-doce modificados como substitutos de gordura (75, 50 e 25%) ficaram com aparência e cremosidade semelhantes aos sorvetes de massa industrializados, como mostra a Figura 40. Os sorvetes produzidos com a utilização de maltodextrinas de mandioca e batata-doce como substitutos de gordura (25 e 50%) também apresentaram aparência e cremosidade semelhantes aos sorvetes industrializados, mas apresentaram separação de fases após o congelamento, conforme pode ser observado na Figura 41. Já os sorvetes produzidos com a utilização de

maltodextrinas de mandioca e batata-doce substituindo 75% da gordura não formaram emulsão, resultando em blocos de gelo, como mostra a Figura 42.



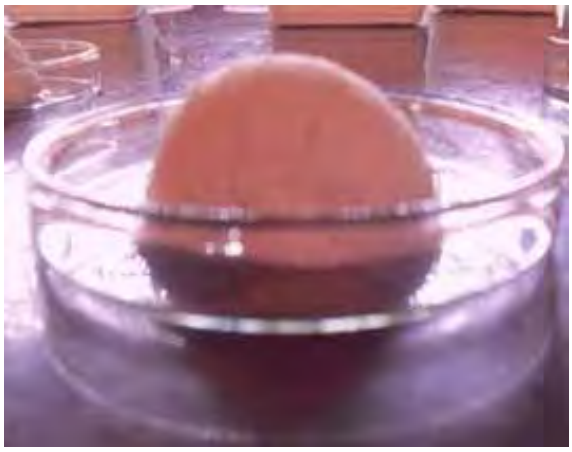




Figura 40- Fotos dos sorvetes preparados com amidos de mandioca ou batata-doce fosfatados como substitutos de gordura.

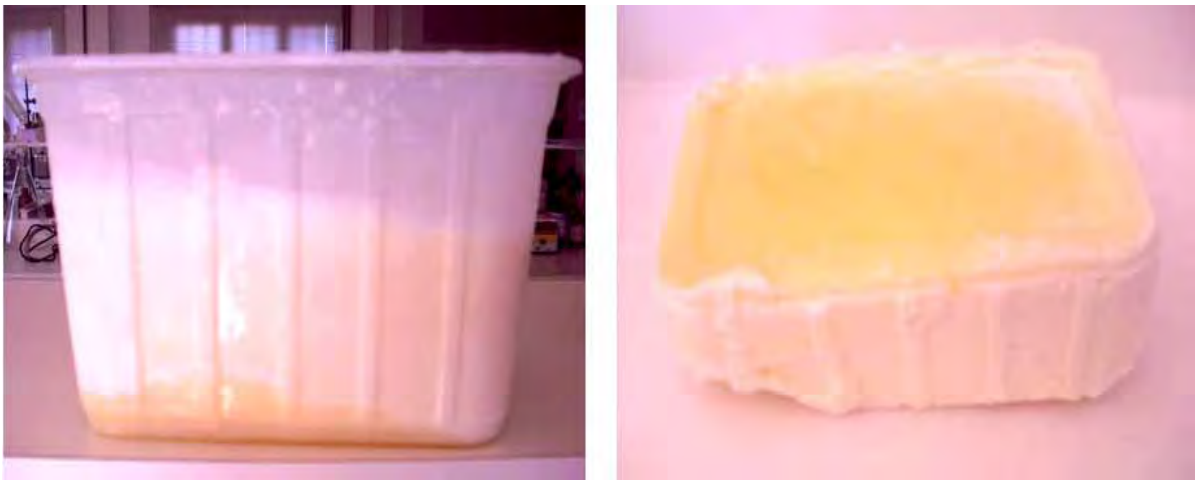


Figura 41- Fotos dos sorvetes preparados com maltodextrina com redução de 25 e 50% da gordura.

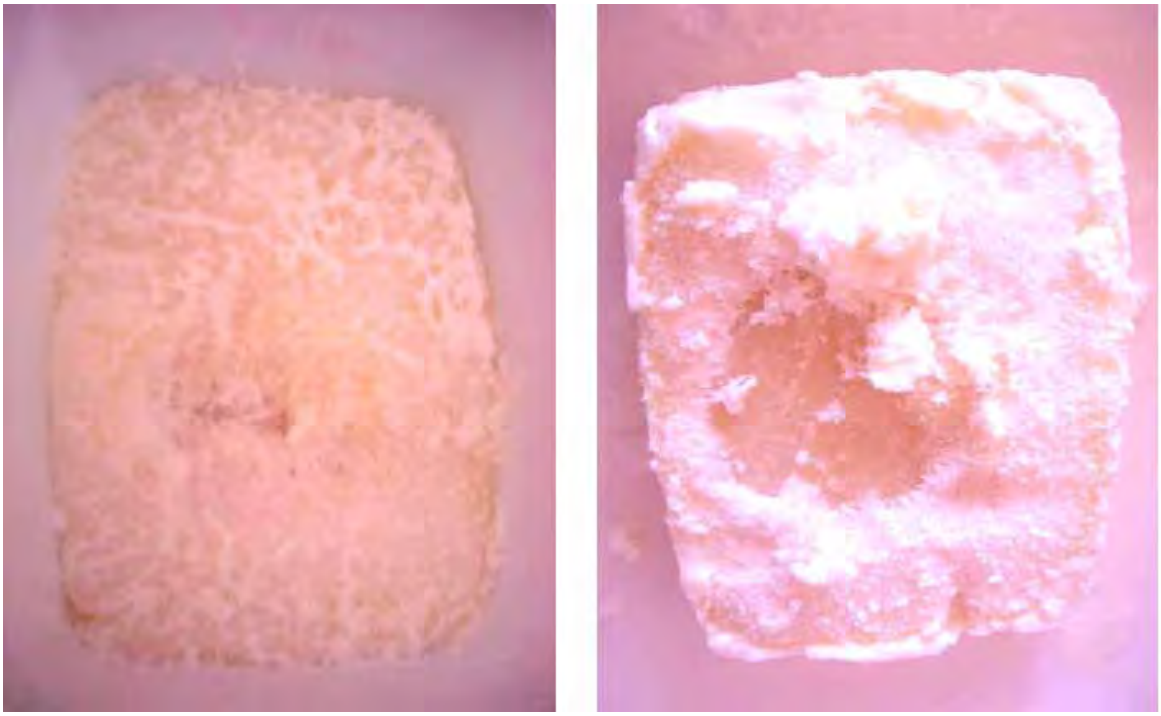


Figura 42- Fotos dos sorvetes preparados com maltodextrina com redução de 75% da gordura.

4.4.1- Análises químicas

As amostras de sorvete foram submetidas a analises de umidade e pH e os resultados estão expostos na Tabela 37.

Tabela 37 – Umidade e pH dos sorvetes.

% Gordura	Amido	Tratamento	Umidade (%)	pH
100*	-	-	66,72	5,76
75	Mandioca	Seco	65,75	5,72
50	Mandioca	Seco	66,46	5,78
25	Mandioca	Seco	66,63	5,93
75	Mandioca	Úmido	65,87	5,89
50	Mandioca	Úmido	67,81	5,88
25	Mandioca	Úmido	66,07	5,84
75	Batata-doce	Seco	65,14	5,95
50	Batata-doce	Seco	66,48	5,94
25	Batata-doce	Seco	67,53	5,81
75	Batata-doce	Úmido	65,35	5,88
50	Batata-doce	Úmido	65,74	5,98
25	Batata-doce	Úmido	66,6	5,85
75	Maltodextrina/Mandioca	-	61,12	5,9
50	Maltodextrina/Mandioca	-	67,58	5,84
25	Maltodextrina/Mandioca	-	71,24	5,9
75	Maltodextrina/Batata-doce	-	66,56	5,88
50	Maltodextrina/Batata-doce	-	76,63	5,92
25	Maltodextrina/Batata-doce	-	63,31	5,95

(*) Sorvete Padrão = sem substituição de gordura

Os valores de umidade e pH encontrados são muito próximos, exceto as umidades dos sorvetes nos quais a maltodextrina foi utilizada. Essa variação pode ter sido causada pelo fato de ter ocorrido uma separação das fases nesses sorvetes, o que pode ter interferindo na homogeneidade das amostras analisadas.

4.4.2- Textura

A textura do sorvete é um fator importante para a aceitabilidade do produto. As texturas dos sorvetes foram analisadas e comparadas à textura de um sorvete industrial (marca líder no mercado) e estão expostas na Tabela 38.

Tabela 38- Textura dos sorvetes.

% Gordura	Amido	Tratamento	Textura (g/f)[1]
100 (Industrial)	-	-	575,0 a
100*	-	-	497,4 b
75	Mandioca	Seco	524,4 b
50	Mandioca	Seco	580,2 a
25	Mandioca	Seco	643,6 a
75	Mandioca	Úmido	500,0 b
50	Mandioca	Úmido	574,4 b
25	Mandioca	Úmido	625,6 c
75	Batata-doce	Seco	537,2 b
50	Batata-doce	Seco	573,6 c
25	Batata-doce	Seco	634,2 c
75	Batata-doce	Úmido	316,6 d
50	Batata-doce	Úmido	407,4 e
25	Batata-doce	Úmido	603,2 ab
75	Maltodextrina/Mandioca	-	444,0 f
50	Maltodextrina/Mandioca	-	388,2 e
25	Maltodextrina/Mandioca	-	**
75	Maltodextrina/Batata-doce	-	458,8 f
50	Maltodextrina/Batata-doce	-	413,0 e
25	Maltodextrina/Batata-doce	-	**

[1] Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem significativamente entre si ao nível de 5% de significância.
(*) Sorvete Padrão = sem substituição de gordura.
(**) Não formou emulsão portanto não foi possível analisar.

4.4.3- Incorporação de ar (*Overrun*)

A incorporação de ar (*overrun*) dos sorvetes foram analisadas e comparadas a de um sorvete industrial (marca líder no mercado) e podem ser observadas na Tabela 39.

Tabela 39- Incorporação de ar (overrun) dos sorvetes.

% Gordura	Amido	Tratamento	Overrun (%)[1]
100 (Industrial)	-	-	96,1 a
100*	-	-	117,4 b
75	Mandioca	Seco	117,4 b
50	Mandioca	Seco	112,8 c
25	Mandioca	Seco	108,3 d
75	Mandioca	Úmido	119,8 e
50	Mandioca	Úmido	117,4 b
25	Mandioca	Úmido	110,5 f
75	Batata-doce	Seco	117,4 b
50	Batata-doce	Seco	108,3 d
25	Batata-doce	Seco	104,1 g
75	Batata-doce	Úmido	112,8 c
50	Batata-doce	Úmido	108,3 d
25	Batata-doce	Úmido	104,1 g
75	Maltodextrina/Mandioca	-	86,9 h
50	Maltodextrina/Mandioca	-	57,5 i
25	Maltodextrina/Mandioca	-	**
75	Maltodextrina/Batata-doce	-	85,2 h
50	Maltodextrina/Batata-doce	-	56,3 i
25	Maltodextrina/Batata-doce	-	**

[1] Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem significativamente entre si ao nível de 5% de significância.
(*) Sorvete Padrão = sem substituição de gordura.
(**) Não formou emulsão portanto não foi possível analisar.

Uma das propriedades da gordura é a aeração. Os sorvetes com menor teor de gordura apresentaram taxas menores de incorporação de ar em relação aos sorvetes com maior teor de gordura. Essa maior incorporação de ar pode estar relacionada com a menor textura apresentada pelos mesmos.

4.4.4- Testes de derretimento

Os comportamentos dos derretimentos dos sorvetes produzidos com a utilização de amidos modificados substituindo a gordura e com a utilização de maltodextrinas substituindo a gordura foram observados, assim como o comportamento de derretimento do sorvete produzido sem substituição de gordura (100% de gordura) e de um sorvete industrializado de marca líder de mercado. As características de derretimento dos sorvetes podem ser observadas nas Tabelas 40, 41 e 42.

Tabela 40- Características de derretimento dos sorvetes produzidos com a utilização de amidos de mandioca modificados como substitutos de gordura.

	Sorvete							
			Com AMS			Com AMU		
$t_{(min.)}$	Ind.	100%	75%	50%	25%	75%	50%	25%
5	0	0	0	0	0,19	0	0	0,20
10	0,10	0,22	0,18	0,33	1,05	0,32	0,40	1,08
15	0,85	1,07	1,14	1,61	3,74	1,39	1,55	3,50
20	3,02	3,95	4,19	5,51	8,88	4,01	5,81	8,92
25	8,15	10,12	11,34	10,82	15,1	9,87	11,43	15,06
30	17,12	16,44	18,02	17,31	21,19	16,16	18,98	21,13
35	24,70	23,94	23,68	24,22	26,26	21,61	23,34	26,17
40	30,68	31,27	30,24	29,72	31,56	28,77	30,26	31,80
45	34,92	35,33	34,12	35,32	36,84	35,10	36,00	36,13
50	38,05	39,2	38,44	38,62	42,27	40,00	39,90	42,43
55	42,29	43,65	41,61	40,71	44,28	43,13	43,53	44,21
60	49,78	49,74	49,58	49,7	49,49	49,67	49,75	49,65

Tabela 41- Características de derretimento dos sorvetes produzidos com a utilização de amidos de batata-doce modificados como substitutos de gordura.

	Sorvete							
			Com ABDS			Com ABDU		
$t_{(min.)}$	Ind.	100%	75%	50%	25%	75%	50%	25%
5	0	0	0	0,13	0,10	0,16	0,15	0,19
10	0,10	0,22	0,22	1,09	1,24	1,50	1,26	1,36
15	0,85	1,07	1,07	4,15	4,93	5,14	4,33	5,05
20	3,02	3,95	3,95	10,24	9,97	10,46	9,99	10,12
25	8,15	10,12	10,12	16,78	17,03	18,47	16,48	17,68
30	17,12	16,44	16,44	20,33	20,56	24,93	20,52	21,13
35	24,70	23,94	23,94	27,87	28,51	30,17	28,12	29,34
40	30,68	31,27	31,27	33,70	33,79	35,94	33,47	34,19
45	34,92	35,33	35,33	39,85	40,01	41,30	40,02	40,35
50	38,05	39,2	39,2	47,89	47,98	48,61	48,06	48,01
55	42,29	43,65	43,65	49,91	49,84	49,77	49,90	49,89
60	49,78	49,74	49,74	49,91	49,84	49,77	49,90	49,89

Tabela 42- Características de derretimento dos sorvetes produzidos com maltodextrinas como substitutos de gordura.

	Sorvete							
			C/maltodextrina de mandioca			C/maltodextrina de batata-doce		
$t_{(min.)}$	Ind.	100%	75%	50%	25%	75%	50%	25%
5	0	0	0,34	0,52	-	0,32	0,55	-
10	0,10	0,22	2,47	3,08	-	2,30	3,11	-
15	0,85	1,07	7,57	8,27	-	8,05	8,37	-
20	3,02	3,95	13,99	15,21	-	14,14	14,96	-
25	8,15	10,12	20,01	21,74	-	20,36	22,10	-
30	17,12	16,44	27,53	29,91	-	28,22	30,18	-
35	24,70	23,94	42,59	45,07	-	43,19	46,00	-
40	30,68	31,27	48,78	49,26	-	48,61	49,94	-
45	34,92	35,33	49,91	49,91	-	49,96	49,94	-
50	38,05	39,2	49,91	49,91	-	49,96	49,94	-
55	42,29	43,65	49,91	49,91	-	49,96	49,94	-
60	49,78	49,74	49,91	49,91	-	49,96	49,94	-

A partir dos dados obtidos, foram construídos gráficos do tempo em função do sorvete derretido que podem ser observados na Figura 43.

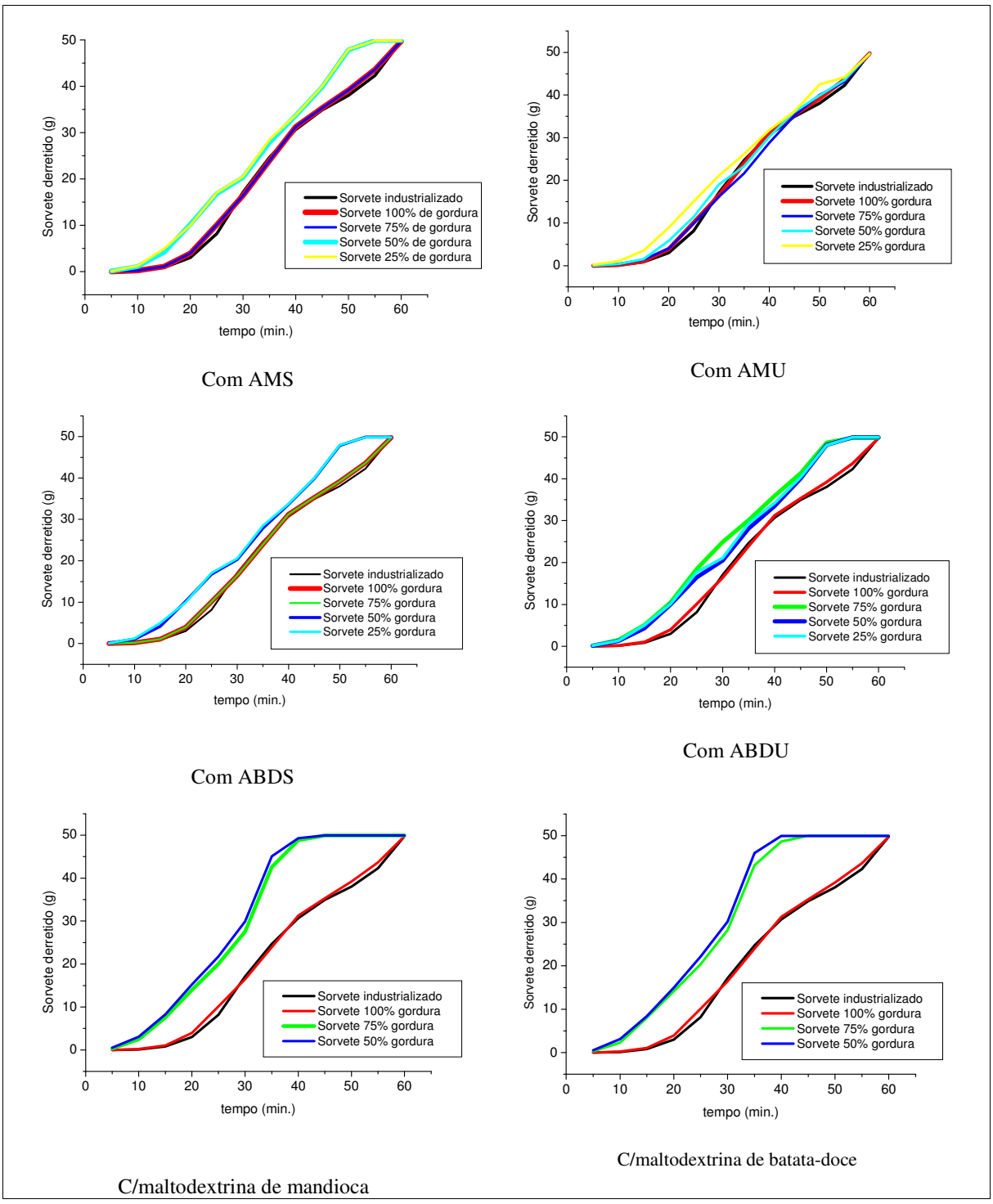


Figura 43- Gráficos do derretimento do sorvete em função do tempo.

Observa-se que os sorvetes com maiores percentuais de gordura mantiveram sua estrutura e forma por mais tempo, quando comparados aos com maior substituição da gordura. A gordura proporciona maior estabilidade térmica aos produtos. Os sorvetes produzidos com maltodextrina como substituto de gordura apresentaram maior taxa de derretimento. Vale ressaltar que as condições experimentais foram mantidas idênticas para os três grupos experimentais de modo a minimizar a influência da temperatura exterior e taxa de transferência de calor, as quais, segundo Goff (2005), podem influenciar o derretimento de sorvetes.

Do ponto de vista físico, o sorvete é um sistema multifásico complexo, no qual bolhas de ar, glóbulos de gordura parcialmente coalescidos e cristais de gelo estão dispersos em uma solução viscosa (KOXHOLT et al., 2001). Esses elementos formam uma rede tridimensional responsável pela estrutura do sorvete (BOLLIGER et al., 2000). Durante o derretimento, dois eventos principais acontecem: o derretimento dos cristais de gelo e o colapso da estrutura espumosa lipídica estabilizada (GOFF, 2005). O fenômeno do derretimento é governado por vários fatores, entre eles a taxa de incorporação de ar ou *overrun* (SOFJAN & HARTEL, 2004), as interações lipídicas e a cristalização da gordura (GRANGER et al., 2005), tipo e concentração de emulsificante (BOLLIGER et al., 2000), além do diâmetro dos glóbulos de gordura (KOXHOLT et al., 2001; OLSON et al., 2003). Baseado nessas considerações, os diferentes percentuais de gordura utilizado na mistura parecem estar implicados nas diferenças observadas para o comportamento durante o derretimento.

4.4.5- Cor

A cor dos sorvetes foi avaliada em um colorímetro Minolta CR-400, e os resultados estão expostos na Tabela 43.

Tabela 43- Cor dos sorvetes avaliada em colorímetro Minolta CR-400

% Gordura	Amido	Tratamento	L*[1]	a*[1]	b*[1]
100*	-	-	93,43 a	-1,16 a	8,78 a
75	Mandioca	Seco	92,04 ac	-1,70 b	12,65 b
50	Mandioca	Seco	95,77 b	-1,19 a	7,42 c
25	Mandioca	Seco	95,08 b	-0.99 c	7,16 c
75	Mandioca	Úmido	94,30 b	-0.98 c	8,04 c
50	Mandioca	Úmido	93,28 a	-1,39 d	10,14 b
25	Mandioca	Úmido	92,24 a	-1,46 d	11,58 b
75	Batata-doce	Seco	93,54 ab	-1,55 d	10,32 b
50	Batata-doce	Seco	92,68 ac	-1,45 d	11,06 b
25	Batata-doce	Seco	92,37 c	-1,31 d	10,68 b
75	Batata-doce	Úmido	93,87 b	-1,73 b	9,64 a
50	Batata-doce	Úmido	91,91 c	-1,12 a	11,02 b
25	Batata-doce	Úmido	92,00 c	-1,16 a	10,99 b
75	Maltodextrina/Mandioca	-	92,35 ac	-1,48 d	10,17 b
50	Maltodextrina/Mandioca	-	92,75 a	-1,67 b	10,15 b
25	Maltodextrina/Mandioca	-	**	**	**
75	Maltodextrina/Batata-doce	-	93,07 a	-1,54 d	8,83 a
50	Maltodextrina/Batata-doce	-	92,71 a	-1,74 b	10,33 b
25	Maltodextrina/Batata-doce	-	**	**	**

[1] Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem significativamente entre si ao nível de 5% de significância.
(*) Sorvete Padrão = sem substituição de gordura.
(**) Não formou emulsão, portanto não foi possível analisar.

O parâmetro de cor L*, que caracteriza a luminosidade das amostras, apresentou uma variação de 91,91 a 95,77 para os amidos fosfatados. Visto que o sorvete base com 100% de gordura apresentou L* de 93,43, a utilização dos amidos fosfatados não provocou escurecimento nos sorvetes.

O croma a* variou de -1,95 a -0,98, sendo que o sorvete base com 100% de gordura apresentou croma a* de -1,16.

O parâmetro de cor b*, que representa a variação do azul ao amarelo, apresentou pequena variação entre os tratamentos (7,16 – 12,7) para este componente de cromaticidade.

A cor é um aspecto determinante para a aceitação do produto. O consumidor espera que o produto apresente a cor que o caracteriza e reluta em consumir quando a cor é diferente em tonalidade ou intensidade do esperado. Se a cor não for atraente o produto dificilmente será ingerido ou mesmo provado. O consumidor pode relacionar uma alteração na cor do produto com deterioração.

A substituição da gordura por amido fosfatado provocou pequenas variações nas cores dos sorvetes, não perceptíveis a olho nu, não descaracterizando assim a cor característica do mesmo.

4.4.6- Índice de aceitabilidade (Análise sensorial)

Os índices de aceitabilidade dos sorvetes foram obtidos através de analise sensorial utilizando uma escala hedônica de 9 pontos e os resultados estão expostos na Tabela 44.

Tabela 44– Índice de aceitabilidade dos sorvetes.

% Gordura	Amido	Tratamento	IA (%)[1]
100	-	-	61,7 a
75	Mandioca	Seco	83,3 b
50	Mandioca	Seco	81,1 b
25	Mandioca	Seco	83,3 b
75	Mandioca	Úmido	76,7 b
50	Mandioca	Úmido	82,2 b
25	Mandioca	Úmido	80,0 b
75	Batata-doce	Seco	75,6 b
50	Batata-doce	Seco	77,8 b
25	Batata-doce	Seco	82,2 b
75	Batata-doce	Úmido	77,8 b
50	Batata-doce	Úmido	83,3 b
25	Batata-doce	Úmido	85,6 b

[1] Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem significativamente entre si ao nível de 5% de significância.

Através do gráfico da Figura 44, observa-se que o sorvete base, com 100% de gordura apresentou o menor índice de aceitabilidade, enquanto o sorvete produzido com 25% de gordura e amido de batata-doce fosfatado a úmido obteve a maior aceitabilidade.

Para um produto ser lançado no mercado ele deve ter índice de aceitabilidade ≥ 70%.

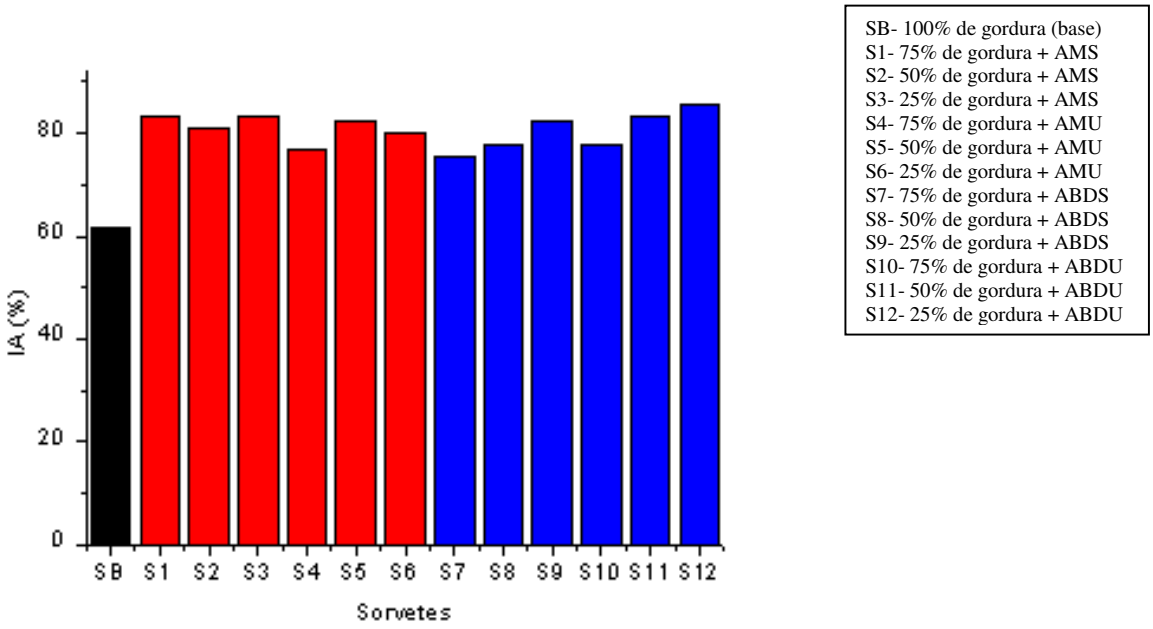


Figura 44- Gráfico de barras da aceitabilidade dos sorvetes.

5- CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nos ensaios prospectivos permitiram concluir que:

- ✓ Há uma relação linear entre o tempo de tratamento e a quantidade de fósforo incorporada;
- ✓ O pH 9,5 é mais adequado às reações com fósforo;
- ✓ A combinação dos reagente tripolifosfato de sódio (STPP) e trimetafosfato de sódio (STMP) nas porcentagens de 5% e 1% respectivamente, são mais eficientes para a incorporação de fósforo aos amidos;
- ✓ A incorporação de fósforo em todos os tratamentos utilizados não ultrapassou o limite permitido pelo Codex Alimentarius – FAO.

Os resultados obtidos nas análises dos amidos de mandioca e batata-doce modificados permitiram concluir que:

- ✓ Houve maior incorporação de fósforo nos amidos de batata-doce modificados a seco;
- ✓ A incorporação de fósforo provocou um aumento nas viscosidades máximas e finais e a Ti de gelatinização reduziu para os amidos de mandioca e batata-doce

modificados a úmido, enquanto para os amidos de mandioca e batata-doce modificados a seco apresentou um pequeno aumento;

- ✓ A incorporação de fósforo nos amidos de mandioca e batata-doce altera suas propriedades de pasta e térmicas, porém não afeta a estrutura dos grânulos.

Os resultados obtidos nas análises dos sorvetes com teores de gordura reduzidos permitiram concluir que:

- ✓ A textura e a incorporação de ar (overrun) estão diretamente relacionadas com o teor de gordura do sorvete;
- ✓ A utilização dos amidos de mandioca e batata-doce fosfatados como substitutos de gordura, nas porcentagens de 75, 50 e 25%, na elaboração de sorvetes, resultaram em produtos com aparência e cremosidade semelhantes aos sorvetes de massa industrializados;
- ✓ Amidos de mandioca e batata-doce fosfatados são mais eficientes que maltodextrinas de mandioca e batata-doce como substitutos de gordura em sorvetes;
- ✓ O sorvete elaborado com 100% de gordura apresentou menor índice de aceitabilidade, apresentando, na análise sensorial, diferença significativa ($p \leq 0,05$), com nível de 5% em significância, dos demais sorvetes;
- ✓ Embora o sorvete elaborado com amido de batata-doce fosfatado a úmido tenha obtido o maior índice de aceitabilidade, os sorvetes com teores de gordura reduzidos não apresentaram diferença significativa ($p \leq 0,05$), com nível de 5% em significância, para as notas obtidas na análise sensorial.
- ✓ Todos os sorvetes com teores de gordura reduzidos obtiveram índices de aceitabilidade superiores a 75,6%, sendo assim, os estudos sensoriais mostram que é viável o desenvolvimento de sorvetes com teores de gordura reduzidos utilizando amidos de mandioca e batata-doce fosfatados.

ANEXOS

Anexo I – Modelo de ficha de resposta para teste de aceitação (Escala hedônica).

Nome: _____ Data: _____

Por favor, avalie as amostras utilizando a escala abaixo para descrever o quanto você gostou ou desgostou do produto. Marque a numeração de escala que melhor reflita seu julgamento.

1- Desgostei extremamente
2- Desgostei muito
3- Desgostei moderadamente
4- Desgostei ligeiramente
5- Indiferente
6- Gostei ligeiramente
7- Gostei moderadamente
8- Gostei muito
9- Gostei extremamente

Amostra nº..... = _____

Amostra nº..... = _____

Amostra nº..... = _____

Amostra nº..... = _____

Amostra nº..... = _____

Amostra nº..... = _____

Amostra nº..... = _____

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAM. Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca, 2004. **O mercado de amido no mundo.** Disponível em: <www.abam.com.br/artigos/Ceteagro%2%20coluna%20MarneyCereda.doc> Acesso em março de 2007.

ABIS - Associação Brasileira das Indústrias de Sorvetes. Disponível em: <www.**abis**.com.br/> Acesso em junho de 2009.

ADA. American Dietetic Association. Position of the American Dietetic Association: fat replacers. **Journal of American Dietetic Association**, n.105, p.266-275, 2005.

AGUIAR, P. Mandioca – Pão do Brasil. Rio de Janeiro: **Civilização Brasileira,** 1982.

AKOH, C.C. Fat replacer. **Food Technology**, Chicago, v.52, p.47-53, 1998.

ALEXANDER, R.J. Fat replacers based on starch. **American Association of cereal chemistry**, St. Paul, Minnesota, v.40, n.5, p.366-368, 1995.

ALEXANDER, J.R. Maltodextrins: Production, properties and application. In: SCHENCK, E.W; HEBEDA, R.E. **Starch Hydrolysis Products,** vhc, New York, p.233-275, 1992.

AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTRY. **Approved methods of the American Association of Cereal Chemistry.** St. Paul, 1975.

AMIOT, J. **Ciencia y tecnología de la leche**. Zaragoza: Acribia, 1991.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Portaria n° 379, de 26 de abril de 1999. Disponível em: <www.anvisa.gov.br> Acesso em junho 2009.

AOAC. Association of Official Agricultural Chemistry. **Official Methods of Analysis.** 13.ed. Washington: s.n., p. 109, 1980.

ACQUARONE, V.M.; RAO, M.A. Influence of sucrose on the rheology and granule size of cross-linked waxy maize starch dispersions heated at two temperatures. **Carbohydrates Polymers**, v.51, p. 451-458, 2003.

ARBUCKLE, W. S. **Ice cream.** 3 ed. USA: AVI Publishing Company, 517 p., 1977.

ARBUCKLE, W. S. **Ice cream**. 4 ed. AVI Publishing Company, Inc., Westport, Connecticut, 1986.

ASAOKA, M.; BLANSHARD, J.M.V.; RICKARD, J.E. Seasonal effects on the physicochemical properties of starches from four cultivars of cassava. **Starch/Starke,** v.43, p.455-459, 1991.

ASQUIERI, E.R. **Efeito da fermentação nas características da fécula de mandioca (Manihot esculentam Crantz) de três cultivares colhidas em diferentes épocas.** Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura de Lavras. 109 p, 1990.

BADENHUIZEN, N.P. **The Biogenesis of starch granules in higher plants**. New York: Appleton Crofts, 1969.

BAIK, B., CZUCHAJOWSKA, Z., POMERANZ, Y. Role and contribution of starch and protein content and quality to texture profile analysis of oriental noodles. **Cereal Chemistry**, v.71, p.315-320, 1994.

BEMILLER, J.N. Starch modification: challenges and prospects. **Starch/Starke**, v.49, n.4, p.127-131, 1997.

BERMUDEZ, J.J.H. **Valorización de lãs amiláceas "no-cereales" cultivadas em los países Andinos: Estúdio de las propriedades fisicoquímicas y funcionales de sus almidones y de la resistencia a diferentes tratamientos estresantes.** Trabajo de Grado, Facultad de Ingeniería de Alimentos, Universidad de Bogotá, Colômbia, 150p., 1997.

BILIADERIS, C.G. Physical characteristics, enzymatic digestibility and structure of chemically modified smooth pea and waxy maize starches. **J.Agr. Food Chemistry**, v.30, p.925-931, 1982.

BILIADERIS, C.G. The structure and interactions of starch with food constituents. **Canadian Journal Physiology Pharmacology,** v.49, p.60-78, 1991.

BOLLIGER, S.; GOFF, H.; THARP, B. Correlation between colloidal properties of ice cream mix and ice cream. **International Dairy Journal**, v. 10, n. 04, p. 303-309, 2000.

BRASIL. Ministério da Saúde. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Resolução nº 4/78 da Portaria nº 204/Bsb de 04 de maio de 1978. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DA ALIMENTAÇÃO. **Compêndio da legislação de alimentos.** Ver. 3. São Paulo: ABIA, 1996. v.1/A, p.7.38(78)-7.43(78).

BRASIL (2005) Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução n.º 266, 22 set. 2005. **Regulamento Técnico para Gelados Comestíveis e Preparados para Gelados Comestíveis**. Diário Oficial da União de 23 set. 2005, Seção 1. Disponível em: <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18825&word=>.

BULÉON, A. et al. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules,** v.23, p.85-112, 1998.

CABELLO, C. **Identificação de parâmetros para monitoramento de processo continuo de hidrólise enzimática, na produção de glicose a partir de fécula de mandioca**. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista. Botucatu, p. 208, 1995.

CALEGARI, A. **Adubação verde no sul do Brasil**. Rio de Janeiro: AS-PTA, p. 346, 1992.

CAMARGO FILHO, W.P.; MAZZEI, A.R.; ALVES, H.S. Mercado de raízes e tubérculos: análise de preços. **Informações Econômicas**, v.31, n.2, p.36-44, 2001.

CAMPOS, S. Composição dos gelados comestíveis. **Nutrologia, Alimentos, Nutrição**. 2003. Disponível em: <www.drashirleydecampos.com.br/noticias/4261.> Acesso em junho de 2009.

CÂNDIDO, L.M.; CAMPOS, A.M. **Alimentos para fins especiais: dietéticos – Legislação, Mercado, Adoçantes e edulcorantes, substitutos de gordura, sucedâneos do sal**. São Paulo: Varela, p. 432, 1996.

CÂNDIDO, L. M. B. ; CAMPOS, A. M. Substitutos de gorduras. **Boletim do CEPPA,** v. 13, n.2, p. 125-164, jul./dez. 1996.

CARDOSO, C.E.L.; LEAL, M.S. Mandioca: Mudanças nas raízes. **Agronalysis**, Rio de Janeiro, v.19, n.6, p.55-60, jun. 1999.

CARVALHO, P. C. L. de; FUKUDA, W. M. G.; CRUZ, P. J.; COSTA, J. A. Avaliação agronômica e tecnológica de cultivares de mandioca para consumo "in natura". **Revista Brasileira de Mandioca**, Cruz da Almas, v. 14, n. 1/2, p. 7-15, 1995.

CASTILHO, C.M.C. Sorvete: a delicia que alimenta. **Leite & derivados**, v.1, n.6, p.42-43, 1992.

CASTRO, P., S. **Apostila de aulas práticas de tecnologia de leites e derivados.** Universidade Católica de Goiás. Departamento de Matemática e Física. Curso de Engenharia de Alimentos, p. 26, 2005.

CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.; DEMIATE, I.M. Amidos Modificados. In: CEREDA, M.P. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**: Fundação Cargill, p.246-333, 2001.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O, F. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, p. 711, 2003.

CEREDA, M.P. **Importância das tuberosas tropicais**. In: Cultura de tuberosas amiláceas latino americanas, vol. 2, capitulo 1, São Paulo, Fundação Cargill: p.13-25, 2002.

CHAVES, J.B.P.; SPROESSER, R.L. Práticas de laboratório de análise sensorial de alimentos e bebidas. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, p. 81, 1999.

CHOI, S.G.; KERR, W.L. Effects of chemical modification of wheat starch on molecular mobility as studied by pulsed H NMR. **Lebensmittel-Wissenchaft und-Technologie**, v. 51, p. 1-8, 2003.

CHRONAKIS, I.S. On the molecular characteristics, composition properties, and structural – functional mechanisms of maltodextrins: a review. **Critical Reviews in Food Science**, v.38, n.7, p.599-637, 1998.

Codex Alimentarius – FAO/WHO Food Standards. Disponível em: <http://www.codexalimentarius.net/gsfaonline/additives/search.html> Acesso em dezembro de 2008.

COELHO, D. T.; ROCHA, J. A. A. **Práticas e processamento de produtos de origem animal.** Cadernos didáticos, n. 49, ed. 2, Viçosa: UFV, 2000.

COLLISON, R. Starch retrogradation. In: RADLEY, J.A "Starch and its derivatives". Cap. VI, p. 194-202. Chapman and Hall, Londres, 1968.

COLLONA, P.; LELOUP, V.; BULÉON, A. Limiting factors of starch hydrolysis. **European Journal of Clinical Nutrition,** v.46, n.2, p.17-32, 1992.

CONCEIÇÃO, A.J. **A Mandioca**. São Paulo: Livraria Nobel S.A., 1987. 382 p.

CONSIDINE, D.M. (1982). *Foods and Food Production Encyclopedia.* New York: John Wiley Inc. p.142.

COUTINHO, A.P.C. **Produção e caracterização de maltodextrinas a partir de amidos de mandioca e batata-doce.** Tese (doutorado)- Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu, 2007.

CRAIG, S.A.S.; MANINGAT, C.C.; SEIB, P.A; HOSENEY, R.C. Starch paste clarity. Cereal chem., v. 66, n.3, p.73-182, 1989.

DEETAE, P. et. al. Preparation, pasting properties and freeze–thaw stability of dual modified crosslink-phosphorylated rice starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, jul., p. 351-358, 2008.

DEFLOOR, I.; DEHING, I.; DELCOUR, J. A. Physico-chemical properties of cassava starch. **Starch/Stärke**, v. 50, n. 2-3, p. 58-64, 1998.

DELCOUR, J.A; EERLINGER, R.C. Analytical implications of the classification of resistant start as dietary fiber. **Cereal Foods World**, St. Paul, v.41, n.2, p.85-86, 1996.

DICKINSON, E.; STAINSBY, G. **Colloids in Foods.** London: Applied Science Publishers, 1982. p. 382-383.

DINIZ, I.P. **Caracterização tecnológica do polvilho azedo produzido em diferentes regiões do estado de Minas Gerais.** Dissertação para obtenção de título de mestre, Universidade Federal de Viçosa, 2006.

DOKIC, P.; JAKOVLJEVIC, J. DOKIC, B.L. Molecular characteristics of maltodextrins and rheological behaviour of diluted and concentrated solutions. **Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v.141, p.435-440, 1998.

DUBOIS, M. et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry,** v. 28, n. 3, p. 350, 1956.

EASTMAN, J. Starch hidrolysates as fat replacers. **Food Science and Technology Abstrat**, 1994.

EMBRAPA. Disponível em: site EMPRAPA URL: <http://www.cnph.embrapa.br/paginas/produtos/cultivares/batata_doce_varias.htm>. Acesso em abril de 2009.

ENGLYST, H.N.; KINGMAN, S.M.; CUMMINGS, J.H. Classification and measurement of nutricionally important starch fractions. **European Journal of Clinical Nutrition,** v.46, n.2, p.33-50, 1992.

FAO – FAOSTAT DATABASE. Disponível em: <http//:www.fao.org> Acesso em março de 2006.

FRANCO, C. M. L.; CABRAL, A.F.R.; TAVARES, D.Q. Structual and physicochemical characteristics of linnerized native and sour cassava starches. Starch/Starke, v. 54, p. 469-475, 2002.

FRENCH, D. Organization of starch granules. In: WHISTLER, R.L.; BeMILLER J.N.; PASCHAL, E.F. **Starch:** Chemistry and Technology. 2.ed. London: Academic Press, 1984. p.183-247.

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

GALLANT, D.J.; *et al.* On ultrastructural and nutritional aspects of same tropical tubers starches. **Starch/Starke**, v.34, n.8, p.255-262, 1982.

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

GARCIA, V.; COLONNA, P.; BOUCHET, B.; GALLANT, D.J. Structural changes of cassava starch granules after heating at intermediate water contents. **Starch/ Stärke,** v. 49, n.5, p. 171- 179, 1997.

GARCIA, A.M.; WALTER, W.M. Physicochemical characterization of starch from Peruvian sweet potato selections. Starch/Starke, v.50, p. 331-337, 1998.

GIESE, J. Fat, oils, and fat replacers. **Food Technology**, v. 50, n. 4, p. 77-83, 1996.

GIESE, J. Developing low-fat meat products. **Journal Food Science**, v, 46, n. 4, p. 100-108, 1992.

GOFF, H. D. **Structure of ice cream**: Dairy Science and Technology website. Disponível em: <http:// www.foodsci.uoguelph.ca/dairyedu/icstructure.html>. Acesso em maio de 2009.

GRANGER, C. et al. Influence of formulation on the structural networks in ice cream. **International Dairy Journal**, v.15, n. 03, p. 255-262, 2005.

GUTKOSKI, L. C.; EL-DASH, A. A. Effect of extrusion process variables on physical and chemical properties of extruded oat porducts. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 54, n. 4, p. 315-325, 1999.

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

HIRSCH, J.B.; KOKINI, J.L. Understanding the mechanism of cross-linking agents (POCl3, STMP and EPI) through swelling behaviour and pasting properties of cross-linked waxy maize starches. **Cereal Chemistry**, v. 79, p. 102-107, 2002.

HIZUKURI, S., TAKEDA, Y., YASUDA, M. Multi-branched nature of amylase and the action of debranching enzymes, **Carbohydrate Research**, v.94, p.2005-213, 1981.

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

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

IBGE. Disponível em: site IBGE (jun. 2005) URL: <http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/>. Acesso em abril de 2009.

IMBERTY, A.; *et al.* Recent advances in knowledge of starch structure. **Starch/Starke,** v.43, n.10, p.375-374, 1991.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Norme internationale: Riz-détermination de la teneur em amylase.** S.I., 1987. 5p. (ISSO 6647).

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz:** métodos químicos e físicos para análises de alimentos. 3.ed. São Paulo, 1985. v.1.

JANE, J.; CHEN, Y. Y.; LEE, L. F.; MCPHERSON, A. E.; WONG, K. S.; RADOSAVLJEVIC, M.; KASEMSUWAM, T. Effects of amylopectin branch length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. **Cereal Chemistry**, v. 76, n. 5, p. 629-637, 1999.

JANGCHUD, K.; PHIMOLSIRIPOL, Y.; HARUTHAITHANASAN, V. Physicochemical properties of sweet potato four and starch as affected by blanching and processing. **Starch/Starke,** v.55, p.258-264, 2003.

JAROWENKO, W. Acetylated starch and miscellaneous organic esters. In: Wurzburg, O. B. (Ed.). Modified starches: Properties and Uses. Boca Raton: CRC press, 1989. Cap. 4, p. 55-77.

JONES, S. Issues in fat replacement. In: ROLLER, S.; JONES, S. **Handbook of fat replacers.** New York: CRC Press, 1996. 325p.

KAUR, L.; SINGH, J.; SINGH, N. Effect of cross-linking on some properties of potato starches. **Journal of the Science of Food and Agriculture accepted**. 2005.

KAUR, L.; SINGH, J.; SINGH, N. Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches. **Carbohydrate Polymers.** v. 55, p. 211-223, 2004.

KEARSLEY, M. W.; DZIEDZIC, S. Z. **Handbook of starch hydrolysis products and their derivatives**. Blackie Academic & Professional, Glasgow. 275p. 1995. ISBN 0751402699.

KEARSLEY, M.W.; TABIRI, J.N. The enzimic hydrolysis of starch contraining crops. **Lebensmittel-wissenschaft & Tecnologie**, v.12, n.4, p.199-202, 1979.

KERR, R.W.; CLEVELAND, F.C. Thickening agent and method of making the same. U.S. Patent 3, 021, 222, 1962.

KERR, R.W., CLEVELAND, F.C., Jr. Orthophosphate esters of starch. U.S. patent 2, 884, 413, 1959.

KOHYAMA, K.; NISHINARI, K. Cellulose derivatives effects on gelatinization and retrogradation of sweet potato starch. **Journal of Food Science,** v.57, n.1, p.128-131, 1992.

KOXHOLT, M.; EISEMANN, B.; HINRICHS, J. Effect of the fat globule size on the meltdown of ice cream. **Journal of Dairy Science**, v. 84, p. 31-37, 2001.

KRIEGER, K.M. *et al.* Thermal properties of corn starch extracted with different blending methods: micro blender and homogeneizer. **Cereal Chemistry,** v.74, n.5, p.553-555, 1997.

LANGAN, R. E. Food industry. In: O.B. Wurzburg (Ed.). Modified starches: Properties and uses. Boca Raton, FL: CRC Press, p. 199-212, 1986.

LILLFORD, P. et. al. (Ed.) Starch: structure and functionality, Cambridge: The Royal Society Chemistry, 1997. p.1-8.

LIM, S., SEIB, P. A., Preparation and pasting properties of wheat and corn starch phosphates. **Cereal Chemistry**, 70, p. 137-144, 1993.

LIM, S.T.; KASEMSUWAN, T.; JANE, J.L. Characterization of phosphorus in starch by 31p nuclear magnetic spectroscopy. **Cereal Chemistry,** v.71, p.468-472, 1994.

LIM, J.H.; LEE, S.Y.; CHANG, Y.H.Effect of acid-alcohol treatment on the molecular structure and physicochemical properties of maize and potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v.53, p. 475-482, May. 2003.

LIM, S., SEIB, P. A., Preparation and pasting properties of wheat and corn starch phosphates. **Cereal Chemistry**, 70, p. 137-144, 1993.

LIMBERGER, V. M.; SILVA, L. P.; EMANUELLI, T.; COMARELA, C. G.; PATIAS, L. D. Modificação química e física do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 84-88, 2008.

LINDEBOOM, N.; CHANG, P. R.; TYLER, R. T. Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: a review. **Starch/Stärke**, v. 56, n. 3-4, p. 89-99, 2004.

LOMBARDI, R. Homogeneização no processo de preparação da mistura de sorvete**, Revista Sorveteria e Confeitaria Brasileira**, n. 153, 2003.

MADAMABA, L.S.P.; BUSTRILLOS, A.R.; SAN PEDRO, E.L. Sweet potato starch; Physicochemical properties of whole starches. **Philipp. Agric.,** n.58, p.338-350, 1975.

MADRID, A.; CENZANO, I.; VICENTE, J. M. **Manual de indústrias dos alimentos**. São Paulo: Varela, 1996.

MALANDRIN, R.; PAISANO, M.; COSTA, O. Sorvetes: um mercado sempre pronto para crescer com inovações. **Food Ingredients**, n. 15, p.42-48, nov.-dez. 2001.

MALAVOLTA, E., GODOFREDO, C.V., OLIVEIRA, S.A. **Metodologia para análise de elementos em material vegetal**. Cap. 6 in: Avaliação do estado nutricional das plantas: principio e aplicação. 2ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997.

MANNERS, D.J.; MATHERSON, N.K. The fine structure of amilopectin. **Carbohydrate research**, Amsterdam, v. 90, p. 99-109, 1981.

MARCHAL, L.M; BEEFTINK, H.H.; TRAMPER, J. Towards a rotional design of commercial maltodextrins. **Food Sci. Technol.,** v.10, p.345-355, 1999.

MCPHERSON, A.E.; SEIB, P.A. Preparation and properties of wheat and corn starch maltodextrins with a low dextrose equivalent. **Cereal Chemistry,** v.74, n.4, p.424-430, 1997.

MENDES, B.A. **Obtenção, caracterização e utilização de puba como matéria-prima na produção de etanol.** Campinas, 1992. 176p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

MIRANDA, J.E.C; FRANÇA, F.H; CARRIJO, O.A.; SOUZA, A.F.; AGUIAR, J.A.E. **Cultivo da batata-doce (Ipomoea batatas (L.) Lam)**. Brasília: EMBRAPA-CNPH, 1984. 8p. (EMBRAPA-CNPH. Instruções Técnicas, 7)

MIZUKAMI, H.; TAKEDA, Y.; HIZUKIRI, S. The structure of the hot – water soluble components in the starch granules of new Japanese rice cultivars. **Carbohydrate Polymers**, v. 38, n.4, p. 329 – 335, 1999.

MORIKAWA, K.; NISHINARI, K. Rheological and DSC studies of gelatinization of chemically modified starch heated at various temperatures. **Carbohydrates Polymers**, 43, 241-247, 2000.

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

MOORTHY, S.N.; RICKARD, J.E.; BLANSHARD, J.M.V. Influence of gelatinization characteristics of cassava starch and flour on the texture properties of some food products. In: International Meeting on Cassava Starch and Flour, 1994, Cali, Colombia. **Anais…**Cali.

MOSQUIM, M.C.A Fabricando sorvetes com qualidade. São Paulo: Fonte, 1999. 120p.

MUHAMMAD, K. et al. Effect of pH on phosphorylation of sago starch. **Carbohydrate Polymers**, 42, p. 85-90, 2000.

NELSON, N. A photometric of the Somogy method for the determination of glucose. **Journal Biol. Chemistry**, n.153, p.375-380, 1944.

NEY, K. H. Sensogamme, eine methodische Erwiterung der Aromagramme. **Gondian,** v. 88, n. 1, p. 19-29, 1988.

NODA, T.; et al. Physicochemical properties and amylopectin structure of large, small and extremely small potato starch granules. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p.245-251, 2005.

NODA, T.; TAKAHATA, Y.; NAGATA, T. Properties of sweet potato starches from different tissue zones. **Starch/Starke,** v.44, n.10, p.365-368, 1992.

NODA, T., TAKAHATA, Y., SATO, T., IKOMA, H., MOCHIDA, H. Physicochemical properties of starches from purple and orange fleshed sweet potato roots at two levels of fertilizer. **Stärke**, v. 48, p. 395- 399, 1996.

OLSON, D.; WHITE, C.; WATSON, C. Properties of frozen dairy desserts processed by microfluidization of their mixes. **Journal of Dairy Science**, v. 86, p. 1157-1162, 2003.

PACHECO, F.E.P.; MEDINA, M.R.M. Starch extraction from *Xanthosona saggittifolium*. **Trop. Sci.,** v.32, p.203-206, 1992.

PARKER, R.; RING, S.G. Aspects of the physical chemistry of starch. **Journal of Cereal Science,** v.34, p.1-17, 2001.

PERERA, R. HOOVER, A.M. Martin: The effect of hydroxypropylation on the structure and physicochemical properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches. Food Res. Intern. 1997, 30, 235-257.

PERONI, F.H.G. **Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas**. 2003. 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", São José do Rio Preto, São Paulo.

PRIETO, J.; Elaboração do sorvete, **Revista Sorveteria e Confeitaria Brasileira**, n.164, 2006.

RICKARD, J.E.; ASAOKA, M.; BLANSHARD, J.M.V. The physicochemical properties of cassava starch. **Tropical Science,** v.31, p.189-207, 1991.

ROSALINA, I.; BHATTACHARYA, M. Dynamic rheological measurements and analysis of starch gels**. Carbohydrate Polymers** 48, 191-202, 2002.

ROTHWELL, J. Microbiology of ice cream and related products. In: ROBINSON, R. k. (Ed.). **Dairy microbiology:** the microbiology of milk products. 2.ed. London: Elsevier, 1990. v.2, cap.1, p.1-40.

RUTENBERG, M.W.; SOLAREK, D. Starches derivatives: Production and uses. P. 311-388 In: Starch: Chemistry and Technology, 2nd ed. Starch: Chemistry and Technology, 2nd ed. R.L. Whistler, J.N. BeMiller, and E.F. Paschall, Eds. Academic Press, New York, 1984.

SARMENTO, S.B.S. **Caracterização da fécula de mandioca (*manihot esculenta*) no período de colheita de cultivares de uso industrial.** 1997. 162 p. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

SASAKI, T.; MATSUKI, J. Effect of amylose content on gelatinization, retrogradation and pasting properties of starches from waxy and non-waxy wheat and their F1 seeds. **Cereal chemistry**, v. 77, p. 58-63, 2000.

SEOW, C.C.; THEVAMALAR, K. Internal plasticization of granular Rice starch by hydroxypropylation: Effects on phase transitions associated with gelatinization. **Starch**, v. 45, p. 85-88, 1993.

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

SHI, X.; BEMILLER, J.N. Effect of sulfate and citrate salts on derivatization of amylose and amylopectin during hydroxypropylation of corn starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, p. 333-336, 2000.

SILVA, J.B.C.; LOPES, C.A.; MAGALHÃES, J.S. Embrapa, **Produção de Batata doce.** Disponível em:< http://www.cnph.embrapa.br/paginas/sistema_producao/cultivo_batata_doce/introducao.htm> Acesso em 05 nov. 2008.

SILVA, J. R. , VEGRO, C.L.R. , ASSUNPÇÃO, R., PONTARELLI, C.T.G. Agroindústria de farinha de mandioca nos estados de São Paulo e do Paraná, 1995. **Informações econômicas**, São Paulo, v.26, n.3, p.69 - 83, 1996.

SINGH, J.; KAUR, L.; McCATHY, O.J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, Thermal and Reological Properties of some chemically modified Starches for Food applications – A Review. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.1-22, 2007

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B. S. Morphological,Thermal and Reological Properties of Starches from Different Botanical Sources. **Food Chemistry**, v. 81, p. 219-231, 2003.

SIVAK, M.N., PREISS, J. Industrial application of starch. In: SIVAK, M.N., PREISS, J. **Starch: basic science to biotechnology**, v. 41, p. 163-170, 1998.

SLATTERY, C.J.; KAVAKLI, I.H.; OKITA, T.W. Engineering starch for increase quantity and quality. **Trends in Plant Science,** v.5, n.7, p.291-297, 2000.

SLESINSKI, M.J.; SUBAR, A.F.; KAHLE, L.L. Trends in use of vitamin and mineral supplements in the United States: the 1987 and 1992 National Health Interview Surveys. **Journal of American Dietetic Association**, v. 95, n.8, p. 921-923, 1995.

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

STAHL, J. A. **Efeito da modificação por fosfatação sobre as características do amido de pinhão** (Araucaria angustifolia, Bert, O. Ktze). 2003, 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Santa Maria, 2003.

STORTZ, E.; STEFFENS, K. **Starch/Starke,** v. 56, p.1, 2004.

SWINKELS, J.J.M. Composition and properties of commercial native starches. **Starch/Starke,** v.37, n.1, p.1-5, 1985.

SWINKELS, J.J.M. Composition and properties of commercial native starches. S**tarch/Starke,** v.37, n.1, p.1-5, 1985.

SWINKELS, J.J.M. Industrial starch chemistry: properties, modifications and applications of starches. AVEBE, sd, 48p, 1996.

TAKEDA, Y.; *et al.* Physicochemical properties of sweet potato starches. **Starch/Starke**, v.38, n.10, p.345-350, 1986.

TANG, H.; WATANABE, K.; MITSUNAGA, T. Structure and functionality of large, medium and small granule starches in normal and waxy barley endosperms. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, n. 2, p. 217-224, 2002.

TEIXEIRA, M.A.V.; CIACCO, C.F.; TAVARES, D.Q.; BONEZZI, A.N. Ocorrência e caracterização do amido resistente em amidos de milho e de banana. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, n. 2, p. 246-246, 1998.

TESTER, R.F. Starch: The polysaccharide fraction. In: FRAZIER, P.J.; RICHMAND, P.; DONALD, A.M. **Starch:** Structure and Functionality. London: Royal Society of Chemistry, 1997. p.163-171.

TESTER, R. F.; DEBON, S. J. J. Annealing of starch – a review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 27, n.1, p. 1-12, 2000.

TESTER, R. F.; MORRISON, W. R. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effect of amylopectin, amylose and lipids. **Cereal Chemistry**, v. 67, p. 551-559, 1990.

THARP, W.B. Tharp's Food Tecnology. Disponível em: <http://www.brucetharp.com/> Acesso em julho de 2009.

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

TIAN, S.J.; RICKARD, J.E.; BLANSHARD, J.M.V. Physicochemical properties of sweet potato starch. **Journal of Science and Food Agriculture,** v.57, p.459-491, 1991.

TORRES, E. A.F. S. **Alimentos do milênio:** a importância dos transgênicos, funcionais e fitoterápicos para a saúde. São Paulo: Signus Editora, 2002. p 94.

TUSCHHOFF, J.V. Hydroxypropylated starches. In: O.B. Wurzburg (Ed.), Modified starches: Properties and uses. Boca Raton, FL: CRC Press, 1986.

UNITED NATIONS/INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION. The raw material cassava chips: production systems, quality criteria and techno-economic factors. S.i., 1984. 123p. (UNIDO, IO.582).

VAN DER BURGT, Y. E. M.; BERGSMA, J.; BLEEKER, I. P.; MIJLAND, P. J. H. C.; KAMERLING, J. P.; VLIEGENHART, J. F. G. Structural studies on methylated starch granules. **Starch**, v. 52, n. 2-3, p. 40-43, 2000.

VARNAM, A.H.; SUTHERLAND, J.P. **Milk and Milk products:** technology, chemistry and microbiology. London: Chapman & Hall, 1994. 451p.

VIEIRA, F. C. **Efeito do tratamento com calor e baixa umidade sobre características físicas e funcionais dos amidos de mandioquinha-salsa (*Arracacia Xanthorriza*), de batata-doce (*Ipomoea batatas*) e de gengibre (*zingiber officinale*).** 2004. Dissertação para obtenção do título de mestre, ESALQ/USP, 2004.

WARKE, R.; KAMAT, A.; KAMAT, M. Incidence of pathogenic psychrotrophs in ice creams sold in some retail outlets in Mumbai, Índia. **Food Control**, v.11, p.77-83, 2000.

WATTANCHANT, S.; MUHAMMAD, K.; HASHIM, D.; RAHMAN, R.A. Effect of cross-linking reagents and hydroxypropylation levels on dualmodified sago starch properties. **Food Chemistry**, 80, p. 463-471, 2003.

WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N. Starch. In: WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N. **Carbohydrate Chemistry for the Food Science.** AACC. St Paul: Eagan Press, 1997. p. 117-151.

WHISTLER, R.L.; DANIEL, J.R.; Molecular structure of starch. In: WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N.; PASCHALL, E.F. **Starch: Chemistry and technology**, New York: Academic Press, 1984. p. 153-182.

WHISTLER, R. L.; PASCHALL, E. F. **Starch: Chemistry and Technology ,** 2th Edition, p.1-423-460-463. Academic Press, N.Y 1984.

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

WOO, K.S.; SEIB, P.A. Cross-linked of wheat starch and hydroxypropylated wheat starch in alkaline slurry with sodium trimetaphosphate. Carbohydrate Polymers, 33, 263-271, 1997.

WONGSAGONSUP, R., SHOBSNGOB, S., OONKHANOND, S., & VARAVINIT, S. Zeta potential and pasting properties of phosphorylated or cross-linked rice starches. **Starch/Staerke**, v. 57, p. 32-37, 2005.

WOOTTON, M.; MANATSATHIT, A. The influence of molar substitution on the water binding capacity of hydroxypropyl maize starches. **Starch**, v. 35, p. 92-94, 1983.

WU, Y.; SEIB, P.A. Acetylated and hydroxypropylated distarch phosphates from waxy barley: Paste properties and freeze-thaw stability**. Cereal Chemistry**, v. 67, p. 202-208, 1990.

WURZBURG, O.B. Cross-linked starches. In: O.B. Wurzburg (Ed.), Modified starches: Properties and uses, p. 41-53. Boca Raton, FL: CRC Press, 1986.

YACKEL, W.C.; COX, C. Application of starch – Based fat replacers. **Food Tecnology**, v.46, n.6, p.146-148, 1992.

YEH, A.I; YEH, S.L. Propertiy differences between cross-linked and hydroxypropylated rice atarches. **Cereal Science,** v. 25, p. 17-26, 1993.

YOOK, C.; PEK, U.H.; PARK, K.H. Gelatinization and retrogradation characteristics of hydroxypropylated cross-linked rices. Journal of Food Science, v. 58, p. 405-407, 1993.

ZIEMBA, J.V. Food starches. Types… characteristics, advantages… limitations, applications. **Food eng**., Chicago, v.17, f.10, p.71-9, 1965.

ZOBEL, H.F.; YOUNG, S.N; ROCCA, L.A. Starch gelatinization: an X-ray diffraction study. **Cereal Chemistry,** v. 65, n.6. p.443-446, 1988.

ZOBEL, H.F. X-ray analysis of starch granules. In: WHISTLER, R.L. **Methods in carbohydrates chemistry.** London: Academic Press, 1964. v.4. p.109-143.