

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TÉRMICAS DE AMIDOS DE TRIGO FOSFATADO E DE LIGAÇÃO CRUZADA

Mirian Lopes Laner¹; Graziella Pinheiro Bruni²; Jean Paulo de Oliveira³; Alvaro Renato Guerra Dias⁴; Martha Zavariz de Miranda⁵; Elessandra da Rosa Zavareze⁶

¹ Universidade Federal de Pelotas – mirian.laner@gmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – graziellabruni@yahoo.com.br

³ Universidade Federal de Pelotas- jeanoliveira.alimentos@yahoo.com.br

⁴ Universidade Federal de Pelotas – alvaro.guerradias@gmail.com

⁵ Embrapa Trigo - martha.miranda@embrapa.com.br

⁶ Universidade Federal de Pelotas – elessandrad@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

O trigo é considerado um dos cereais mais importantes para alimentação humana devido à composição química dos grãos e propriedades tecnológicas específicas (KACZMAREK et al., 2016). No ano de 2015 foram produzidos aproximadamente 680 milhões de toneladas, sendo que os principais produtores foram os países da União Européia. A composição química do grão de trigo depende da variedade, das condições ambientais, do sistema de cultivo, bem como das operações de pós-colheita e industrialização. Nos grãos de trigo, o amido é depositado no endosperma e é responsável por cerca de 70% do peso seco total do grão (HUCL & CHIBBAR, 1996). Assim como outros amidos, o amido de trigo desempenha importante papel na alimentação e na indústria, onde suas propriedades de espessamento e de formação de gel são fundamentais. O amido no estado natural tem aplicações industriais limitadas devido às suas características como baixa força de cisalhamento, instabilidade térmica, alta retrogradação e sinérese. No entanto, essas características podem ser superadas através da modificação do amido. Para a modificação do amido podem ser utilizados métodos químicos, físicos ou enzimáticos. Os amidos modificados quimicamente possuem várias aplicações industriais com propriedades específicas (HALAL et al., 2015).

A fosfatação é uma modificação química que consiste na introdução de grupos fosfatos, carregados negativamente no amido causando a repulsão entre as cadeias e o aumento da hidratação, promovendo variação nas propriedades funcionais, tais como a gelatinização e a retrogradação (KARIM et al., 2007).

A Ligação cruzada é uma modificação química realizada com reagentes multifuncionais capazes de formar éter ou ligações éster com os grupos hidroxila de amidos. As principais características de amidos provenientes de ligação cruzada são a resistência a altas temperaturas, pH baixo e alta força de cisalhamento. Além disso, os amidos com ligações cruzadas, em relação aos amidos nativos, apresentam maior temperatura de gelatinização e menor solubilidade. Além disso, possuem maior resistência à altas temperaturas, à baixos pHs e à ação mecânica (GUI-JIE et al., 2006).

A partir do exposto, objetivou-se com o trabalho avaliar a influência da fosfatação e de ligações cruzadas sobre as propriedades físico-químicas e térmicas de amido de trigo.

2. METODOLOGIA

Grãos de trigo (*Triticum aestivum*) do cultivar BRS Parrudo foram fornecidos pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Trigo (Rio Grande do Sul, Brasil). Todos os reagentes químicos foram utilizados em grau analítico.

O amido de trigo foi extraído conforme o processo de (MARTIN et al., 1984).

A fosfatação foi realizada conforme metodologia descrita por PASCHALL (1964), utilizando-se tripolifosfato de sódio (TPF). Após a fosfatação foi realizado o processo de diálise para remover os sais de fósforo não ligados ao amido.

A ligação cruzada do amido foi realizada conforme metodologia sugerida por KERR e CLEVELAND (1957). Uma mistura (pH 11) de 100g de amido, 200 mL de água destilada, 2g do reagente Trimetafosfato de Sódio e 2g de sulfato de sódio foram submetidos a aquecimento sob agitação (IKA, RW20, Germany) a 35°C por 16h. Após esse período, a mistura foi lavada com excesso de água destilada e filtrada para posterior secagem a 40°C em estufa com circulação de ar por 24h.

O teor de fósforo dos amidos foi determinado em triplicata conforme metodologia sugerida por SMITH e CARUSO (1964).

O conteúdo de amilose foi determinado por método colorimétrico com iodo conforme sugerido por MCGRANCE, CORNELL e RIX (1998).

O poder de inchamento e solubilidade dos amidos a 90°C foram determinados conforme metodologia sugerida por LEACH, MCCOWEN e SCHOCH (1959).

As características de gelatinização dos amidos foram determinadas por Differential Scanning Calorimetry (TA-60WS, Shimadzu, Kyoto, Japan). As amostras foram aquecidas a 30°C até 120°C a uma taxa de 10°C/min. Determinou-se a temperatura no início da gelatinização (To), temperatura de pico (TP), a temperatura no final de gelatinização (Tf) e entalpia (ΔH) de gelatinização.

As análises foram realizadas em triplicata e o teste de Tukey foi utilizado para a comparação de médias, exceto para as propriedades térmicas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de fósforo, o teor de amilose, o poder de inchamento, a solubilidade em água e as propriedades térmicas dos amidos nativo e modificados estão apresentados na Tabela 1.

O amido nativo apresentou um teor de fósforo devido ao conteúdo de cinza residual que permanece no amido após a extração, podendo ser oriundos dos fosfolípidos (STAHL et al., 2007). O amido fosfatado apresentou maior teor de fósforo, quando comparado aos demais amidos (Tabela 1), o que indica que o processo foi efetivo para promover a ligação do fósforo ao amido (LIMBERGER et al., 2008).

A modificação por ligação cruzada atribuiu uma diminuição no teor de amilose dos amidos (Tabela 1). Segundo BELLO-PEREZ et al. (2006) o baixo teor de amilose torna-se vantajoso, pois a amilose é a principal responsável pelo fenômeno de retrogradação do amido. A retrogradação do amido pode ser minimizada por se tratar da reconstrução de uma estrutura mais rígida devido às cadeias de amilose ficarem mais disponíveis para se rearranjarem durante o armazenamento do produto alimentício, resultando em maior perda de água do sistema e endurecimento do produto final. De acordo com MORIKAWA e NISHINARI (2000), os amidos com ligação cruzada apresentam diminuição na retrogradação e aumento na temperatura de gelatinização, devido à redução da mobilidade das cadeias amorfas no grânulo do amido, resultantes das pontes intermoleculares formadas.

Foi observado um aumento no poder de inchamento do amido após a sua fosfatação (Tabela 1). STHAL et al. (2000), relataram um aumento no poder de inchamento de amidos de milho e pinhão fosfatados com tripolifosfato de sódio. Esses autores atribuem esse comportamento à presença de grupos fosfatos carregados negativamente no amido, que reduzem as forças de ligação intermoleculares favorecendo a absorção de água. No entanto, foi verificado uma diminuição no poder de inchamento dos amidos de ligação cruzada quando comparado ao amido nativo. De acordo com NABESHIMA e EL-DASH (2005), a

ligação cruzada confere ao grânulo uma estrutura macromolecular mais rígida no seu interior, reforçando as ligações de hidrogênio, retardando a velocidade de absorção de água no grânulo e reduzindo a sensibilidade do grânulo intumescido à ruptura.

O amido fosfatado apresentou maior solubilidade em água em relação ao amido nativo (Tabela 1). O aumento da solubilidade do amido fosfatado pode ser atribuído à introdução de grupos fosfatos na cadeia do amido, que reduzem as fortes ligações na estrutura micelar do amido (SITOHY et al., 2000),.

A modificação por ligação cruzada diminuiu a solubilidade do amido em água (Tabela 1). A introdução de ligações cruzadas na molécula de amido torna a estrutura granular mais compactada/fortalecida, o que dificulta a entrada de água no grânulo e consequentemente reduz a solubilidade do amido. Em outros estudos, também foi verificada a redução da solubilidade do amido após sua modificação por ligação cruzada (KOO et al., 2010; KAUR et al., 2006).

O amido após ter sido modificado por ligação cruzada apresentou um suave aumento na temperatura e na entalpia de gelatinização (Tabela 1). A introdução de ligações intercruzadas, resultantes da modificação, reforçam as ligações de hidrogênio das moléculas de amido, desta forma, os amidos contendo ligações cruzadas possuem maior resistência a altas temperaturas, e, portanto a gelatinização deve ser realizada a uma temperatura mais elevada e uma maior energia é necessária para o rompimento granular do amido.

Table 1. Teor de fósforo, teor de amilose, poder de inchamento, solubilidade em água e propriedades térmicas dos amidos nativo e modificados.

Parâmetros	Amidos		
	Native	Phosphated	Cross-linking
Teor de Fósforo (%)	0,26 ± 0,06 ^c	0,93 ± 0,01 ^a	0,34 ± 0,02 ^b
Teor de amilose (%)	24,75 ± 0,85 ^b	27,65 ± 0,31 ^a	13,02 ± 0,61 ^c
Poder de inchamento (g/g)	12,12 ± 0,46 ^b	14,34 ± 0,36 ^a	6,66 ± 0,04 ^c
Solubilidade (%)	6,39 ± 1,16 ^b	10,10 ± 0,85 ^a	2,72 ± 0,40 ^c
To (°C)	53,05	53,17	54,52
Tp (°C)	56,85	56,48	57,42
Tf (°C)	61,34	60,38	61,93
Entalpia (J/g)	5,81	3,73	6,14

^a Os resultados são a média de três determinações. Valores com letras diferentes na mesma linha para cada modificação são significativamente diferentes ($p<0,05$). To= temperatura inicial; Tp= temperatura de pico; Tf= temperatura final de gelatinização; ΔH = entalpia de gelatinização.

4. CONCLUSÕES

As modificações por fosfatação e por ligação cruzada alteraram as propriedades dos amidos. O amido de trigo quando modificado por fosfatação, apresentou maior teor de amilose, maior poder de inchamento e solubilidade, em relação ao amido nativo. No entanto, quando modificado por ligação cruzada, o teor de amilose, o poder de inchamento e a solubilidade do amido diminuíram. A modificação do amido de trigo, dependendo das propriedades desejáveis, pode ser

uma alternativa para ampliar a aplicação do mesmo na indústria alimentícia e não alimentícia.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BELLO-PÉREZ, L. A., MONTEALVO, M.G.G., ACEVEDO, E.G. Almidón: definición, estructura y propiedades. In: LAJOLO, F. M. e MENZENES, E.W. Carboidratos em Alimentos Regionales Iberoamericanos, p. 646, 2006.
- GUI-JIE, M., PENG, W., XIANG-SHENG, M., XING, Z., TONG, Z. Crosslinking of corn starch with sodium trimetaphosphate in solid state by microwave irradiation. *Journal of applied polymer science*, v.102, p. 5854-5860, 2006.
- HUCL, PIERRE; CHIBBAR, RAVINDRA N. Variation for starch concentration in spring wheat and its repeatability relative to protein concentration. *Cereal Chem*, v. 73, p. 756-758, 1996.
- KARIM, A. A., TOON, L. C., LEE, V. P. L., ONG, W. Y., FAZILAH, A., & NODA, T. Effects of phosphorus contents on the gelatinization and retrogradation of potato starch. *Journal of food science*, v. 72, p.132-138, 2007.
- KAUR, L., SINGH, J., SINGH, N. Effects of cross-linking on some properties of potato starches. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v.86, p.1945-1954, 2006.
- KERR, R.W. AND CLEVELAND, F.C., JR. Process for the preparation of distarch phosphate and the resulting product. US Patent 2,801,242, 1957.
- KOO, S.H., LEE, K.Y., LEE, H.G. Effect of cross-linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch. *Food Hydrocolloids*, v. 24, p.619-625, 2010.
- LEACH, H.W.; McCOWEN, L.D.; SCHOCH, T.J.; Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. *Cereal Chemistry*, v.36, p. 534-544, 1959.
- 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*, v.31, p.84-88, 2008.
- MORIKAWA, K.; NISHINARI, K. Rheological and DSC studies of gelatinization of chemically modified starch heated at various temperatures. *Carbohydrate Polymers*, v. 43, p. 241-247, 2000.
- MC GRANE, S. J.; CORNELL, H.J.; RIX, C.J. A simple and rapid colourimetric method for determination of amylose in starch products. *Starch/Stärke*, v. 50, p.158-163, 1998.
- NABESHIMA, E., ATIA EL-DASH, A. Modificação química da farinha de arroz como alternativa para o aproveitamento dos subprodutos do beneficiamento do arroz. *Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos*, 2005.
- PASCHALL, E. F. *Methods in Carbohydrate Chemistry*; Whistler, R. L.. Academic Press: New York, v. 4, p. 294, 1964.
- ROSICKA-KACZMAREK, Justyna et al. Composition and thermodynamic properties of starches from facultative wheat varieties. *Food Hydrocolloids*, v. 54, p. 66-76, 2016.
- SITOHY, M. Z., EL-SAADANY, S. S., RAMADAN, M. F., LABIB, S. M. Physicochemical properties of different types of starch phosphate monoesters. *Starch-Stärke*, v.52, p. 101-105, 2000.
- SMITH, R. J.; CARUSO, J. Determination of phosphorus. In: WHISTLER, R. L. (Ed.). *Methods in carbohydrate chemistry: starch*. New York: Academic Press. v.4, p. 42-46, 1964.
- STAHL, J. A., LOBATO, L. P., BOCHI, V. C., KUBOTA, E. H., GUTKOSKI, L. C., & EMANUELLI, T. Physicochemical properties of Pinhao (*Araucaria angustifolia*, Bert, O. Ktze) starch phosphates. *LWT-Food Science and Technology*, v.40, p.1206-1214, 2007.