

# Carboidratos 3

James N. BeMiller e Kerry C. Huber

## CONTEÚDO

3.1 Monossacarídeos . . . . .	76	3.3.6.4 Gelatinização do grânulo e formação de pasta. . . . .	108
3.1.1 Isomerização do monossacarídeos . . . . .	78	3.3.6.5 Usos dos amidos não modificados . . . . .	109
3.1.2 Monossacarídeos cíclicos . . . . .	78	3.3.6.6 Gelatinização do amido no interior de tecidos vegetais. . . . .	110
3.1.3 Glicosídeos . . . . .	81	3.3.6.7 Retrogradação e envelhecimento . . . . .	111
3.1.4 Reações de monossacarídeos . . . . .	81	3.3.6.8 Complexos de amido . . . . .	111
3.1.4.1 Oxidação a ácidos aldônicos e a aldonolactonas. . . . .	82	3.3.6.9 Hidrólise do amido. . . . .	112
3.1.4.4 Redução dos grupos carbonila . . . . .	83	3.3.6.10 Amidos comerciais modificados . . . . .	113
3.1.4.3 Ácidos urônicos . . . . .	83	3.3.6.11 Amido solúvel em água fria (pré-gelatinizado ou instantâneo) . . . . .	116
3.1.4.4 Ésteres do grupo hidroxila . . . . .	84	3.3.6.12 Amido dispersável em água fria. . . . .	117
3.1.4.5 Éteres do grupo hidroxila. . . . .	84	3.3.7 Celulose: estrutura e derivados . . . . .	117
3.1.4.6 Escurecimento não enzimático . . . . .	85	3.3.7.1 Celulose microcristalina. . . . .	117
3.1.4.7 Caramelização . . . . .	89	3.3.7.2 Carboximetilceluloses . . . . .	118
3.1.4.8 Formação de acrilamida em alimentos . . . . .	89	3.3.7.3 Metilceluloses e hidroxipropilmetilceluloses . . . . .	118
3.2 Oligossacarídeos. . . . .	91	3.3.8 Gomas guar e locuste . . . . .	119
3.2.1 Maltose . . . . .	91	3.3.9 Goma xantana . . . . .	119
3.2.2 Lactose . . . . .	92	3.3.10 Carragenanas, agar e furcellaranas . . . . .	121
3.2.3 Sacarose . . . . .	93	3.3.11 Alginatos. . . . .	123
3.2.4 Ciclodextrinas . . . . .	94	3.3.12 Pectinas. . . . .	125
3.3 Polissacarídeos . . . . .	95	3.3.13 Goma gelana . . . . .	126
3.3.1 Estrutura química e propriedades dos polissacarídeos . . . . .	95	3.3.14 Goma curdlana . . . . .	126
3.3.2 Solubilidade de polissacarídeos . . . . .	95	3.3.15 Goma arábica . . . . .	126
3.3.3 Viscosidade e estabilidade de soluções de polissacarídeos . . . . .	96	3.3.16 Inulina e frutoligossacarídeos . . . . .	127
3.3.4 Géis . . . . .	99	3.4 Fibra dietética e digestibilidade de carboidratos . . . . .	128
3.3.5 Hidrólise de polissacarídeos . . . . .	100	Leitura complementar . . . . .	129
3.3.6 Amido . . . . .	101	Referências. . . . .	129
3.3.6.1 Amilose . . . . .	101		
3.3.6.2 Amilopectina . . . . .	101		
3.3.6.3 Grânulos de amido . . . . .	106		

Os carboidratos constituem mais de 90% da matéria seca das plantas. Logo, são abundantes, amplamente disponíveis e de baixo custo. Os carboidratos são componentes frequentes dos alimentos, podendo tanto ser componentes naturais como adicionados como ingredientes. Eles são encontrados em diversos produtos, sendo consumidos em grande quantidade. Apresentam muitas estruturas moleculares, tamanhos e configurações diferentes, com variadas propriedades físicas e químicas, diferindo, ainda, em seus efeitos fisiológicos no corpo humano. Eles são passíveis de modificações químicas e bioquímicas, sendo que ambas as modificações são empregadas comercialmente no melhoramento de suas propriedades e na ampliação de suas aplicações.

O amido, a lactose e a sacarose são digeridos por indivíduos saudáveis e, junto à D-glicose e à D-frutose, são fontes de energia, suprindo 70–80% das calorias da dieta humana, no mundo inteiro. Nos Estados Unidos, esse percentual é menor, variando de um indivíduo para outro.

O termo carboidrato sugere uma composição elementar geral, a saber,  $C_x(H_2O)_y$ , a qual representa moléculas que contêm átomos de carbono junto a átomos de hidrogênio e oxigênio, na mesma proporção em que ocorrem na água. No entanto, a maioria dos compostos de carboidratos naturais produzidos por organismos vivos não apresenta essa fórmula empírica simples. Em vez disso, a maioria deles é formada por oligômeros (oligossacarídeos) ou polímeros (polissacarídeos) de açúcares simples e modificados. A origem dos carboidratos de baixa massa molecular costuma ser a despolimerização natural dos polímeros. Entretanto, este capítulo inicia com a apresentação dos açúcares simples e, na sequência, apresentam-se as estruturas maiores e mais complexas formadas a partir deles.

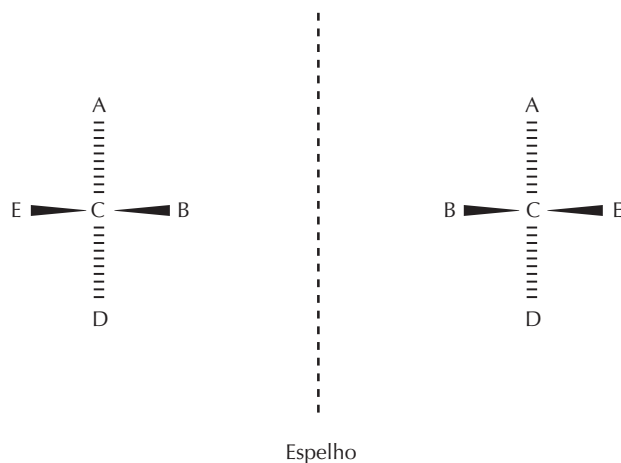
### 3.1 MONOSSACARÍDEOS

Os carboidratos contêm átomos de carbono quiral. Um átomo de carbono quiral pode existir sob duas formas espaciais

(configurações) diferentes. Os átomos de carbono quiral possuem quatro grupos diferentes ligados a eles. As duas configurações diferentes dos quatro substituintes são imagens espelhadas que não podem ser sobrepostas umas às outras (Figura 3.1). Em outras palavras, uma é reflexo da outra, tal como o que se observaria em um espelho, o que está à direita em uma configuração está à esquerda em outra e vice-versa.

A D-glicose, o carboidrato e composto orgânico mais abundante (se todas as formas combinadas forem consideradas), pertence à classe dos carboidratos chamados de monossacarídeos. Estes são moléculas de carboidratos que não podem ser divididas em carboidratos mais simples por hidrólise, dessa forma, eles costumam ser chamados de açúcares simples. Trata-se de unidades monoméricas que, unidas, formam estruturas maiores, ou seja, oligossacarídeos e polissacarídeos (ver Seções 3.2 e 3.3), os quais podem ser convertidos, por hidrólise, em seus monossacarídeos constituintes.

A D-glicose é, ao mesmo tempo, um poliálcool e um aldeído. Ela é classificada como aldose, uma designação para açúcares que contêm um grupo aldeído (Tabela 3.1). O sufixo -ose significa açúcar, o prefixo ald- indica o grupo aldeído. Quando a D-glicose é representada sob a forma de uma cadeia aberta ou vertical (Figura 3.2), conhecida como estrutura acíclica, com o grupo aldeído (átomo de carbono 1) no alto e o grupo hidroxila primário (átomo de carbono 6) na base, observa-se que todos os grupos hidroxila secundários estão nos átomos de carbono 2, 3, 4 e 5, sendo que todos apresentam quatro substituintes diferentes ligados a si, sendo, portanto, quirais. A glicose encontrada de forma natural é designada como sendo da forma D; a D-glicose. Ela possui uma imagem molecular de espelho, denominada L-glicose. Uma vez que cada carbono quiral possui uma imagem de espelho, existem  $2^n$  arranjos para esses átomos. Portanto, para uma aldose de seis carbonos, como a D-glicose (com seus quatro átomos de carbonos quirais), existem  $2^4$  ou 16 arranjos diferentes dos átomos de carbono que contêm grupos hidroxila secundários, permitindo a formação de 16 açú-



**FIGURA 3.1** Um átomo de carbono quiral. A, B, D e E representam diferentes átomos, grupos funcionais, ou outros grupos de átomos ligados ao átomo de carbono C. As cunhas indicam ligações químicas que se projetam para fora do plano da página; os tracejados indicam ligações químicas que se projetam para dentro ou para baixo do plano da página.

TABELA 3.1 Classificação dos monossacarídeos

Número de átomos de carbono	Tipo de grupo carbonila	
	Aldeído	Cetona
3	Triose	Triulose
4	Tetrose	Tetrolulose
5	Pentose	Pentulose
6	Hexose	Hexulose
7	Heptose	Heptulose
8	Octose	Octulose
9	Nonose	Nonulose

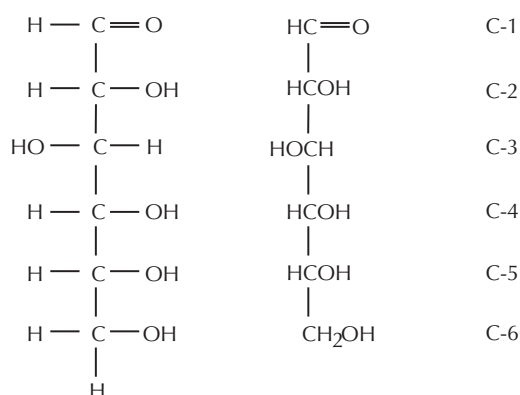


FIGURA 3.2 Molécula da D-glicose (cadeia aberta ou estrutura acíclica).

cares de seis carbonos com uma extremidade aldeídica. Oito deles pertencem à série D (Figura 3.3); oito são suas imagens refletidas e pertencem à série L. Todos os açúcares que possuem um grupo hidroxila no carbono quiral de número mais alto (C-5, nesse caso), posicionados no lado direito, são chamados arbitrariamente de açúcares D, e todos que possuem um grupo hidroxila no carbono quiral de número mais alto, posicionados à esquerda, são designados como açúcares L. Duas estruturas de D-glicose, dessa forma de cadeia aberta ou acíclica (chamada de projeção de Fischer), com os átomos de carbono numerados de modo convencional, são mostradas na Figura 3.2. Nessa convenção, cada ligação horizontal projeta-se para o exterior do plano da página e cada ligação vertical projeta-se para o interior do plano da página (é comum a omissão de linhas horizontais para as ligações químicas covalentes aos átomos de hidrogênio e aos grupos hidroxila, como na estrutura à direita). Uma vez que o átomo de carbono situado na posição mais baixa não é quiral, não há sentido em designar as posições relativas dos grupos e dos átomos a ele ligados. Assim, ele pode ser escrito como  $-\text{CH}_2\text{OH}$ .

A D-glicose e outros açúcares que contêm seis carbonos são chamados de hexoses. Na natureza, o grupo das aldoses está presente em maior quantidade. Os nomes categóricos são frequentemente combinados, sendo que um aldeído de seis carbonos será denominado uma aldo-hexose.

Existem duas aldoses que contêm três átomos de carbono: o D-gliceraldeído (D-glicerosse) e o L-gliceraldeído

(L-glicerosse), sendo que ambos possuem apenas um átomo de carbono quiral. As aldoses com quatro átomos de carbono, as tetrosses possuem dois átomos de carbono quiral; as aldoses com cinco átomos de carbono, as pentoses possuem três átomos de carbono quiral, constituindo o segundo grupo de aldoses mais comuns. Prolongando as séries acima de seis átomos de carbono, obtêm-se heptoses, octoses e nonoses, as quais são o limite prático de ocorrência natural dos açúcares. O desenvolvimento de oito D-hexoses a partir do D-gliceraldeído é apresentado na Figura 3.3. Nessa figura, o círculo representa o grupo aldeído: as linhas horizontais indicam a localização de cada grupo hidroxila em seu átomo de carbono quiral e, na base das linhas verticais, encontra-se o grupo hidroxila primário ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) terminal, não quiral. Essa maneira estenográfica de indicação de estruturas monossacarídicas é chamada de método de Rosanoff. Os açúcares cujos nomes aparecem em itálico na Figura 3.3 costumam ser encontrados nas plantas, na maioria das vezes, exclusivamente na forma combinada, ou seja, como glicosídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos (ver adiante). A D-glicose é a única aldose livre usualmente presente em alimentos naturais e, ainda assim, apenas em pequenas quantidades.

Os açúcares da forma L são menos numerosos e menos abundantes na natureza que os da forma D. No entanto, desempenham importantes funções bioquímicas. Dois L-açúcares encontrados em alimentos são a L-arabinose e a L-galactose, ocorrendo como unidades de polímeros de carboidratos (polissacarídeos).

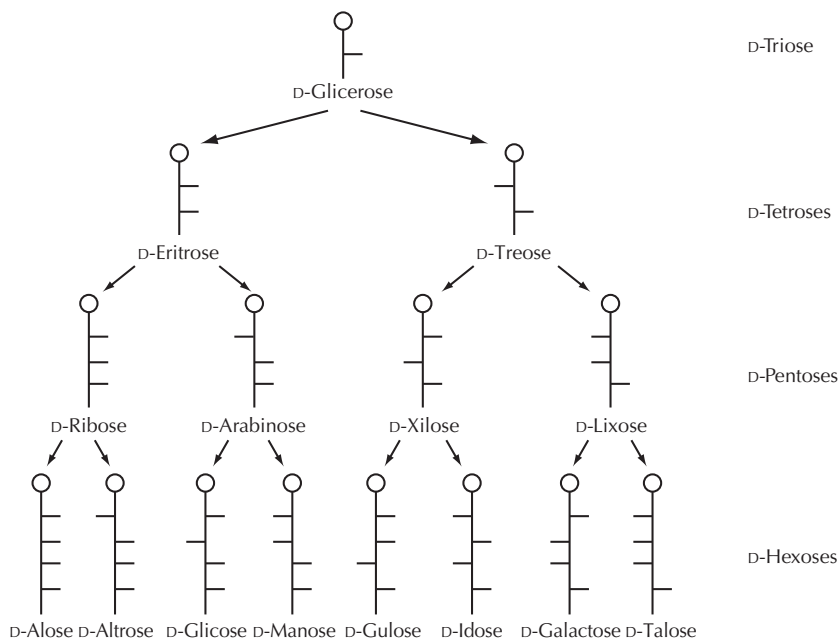


FIGURA 3.3 Estrutura de Rosanoff das D-aldoses que contêm entre 3 e 6 átomos de carbono.

Em outro tipo de monossacarídeo, a função carbonila é um grupo cetona. Esses açúcares são chamados de cetoses (o prefixo cet- refere-se ao grupo cetona). O sufixo que designa as cetoses na nomenclatura sistemática de carboidratos é -ulose (Tabela 3.1). A D-frutose (sistematicamente, D-arabino-hexulose) é o principal exemplo desse grupo de açúcares (Figura 3.4). Trata-se de uma das duas unidades monossacarídicas do dissacarídeo sacarose (ver Seção 3.2.3) e constitui mais de 55% dos xaropes de alta concentração de frutose (HFS, do inglês *high fructose syrup*) e cerca de 40% do mel. A D-frutose possui apenas três átomos de carbono quirais (C-3, C-4 e C-5). Sendo assim, existem apenas 2<sup>3</sup> ou oito cetohexoses. A D-frutose é a única cetose comercial e a única encontrada livre em alimentos naturais, porém, assim como a glicose, em pequenas quantidades.

### 3.1.1 Isomerização dos monossacarídeos

Aldoses e cetoses simples, que apresentam o mesmo número de carbonos, são isômeros entre si, desse modo tanto a hexo-

se como a hexulose apresentam a fórmula empírica C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, podendo ser interconvertidas por isomerização. A isomerização de um monossacarídeo envolve o grupo carbonila e a hidroxila adjacente. Por essa reação, uma aldose é convertida em outra aldose (com configuração oposta em C-2) e a cetose correspondente, e a cetose, por sua vez, é convertida nas duas aldoses correspondentes. Desse modo, por isomerização, a D-glicose, a D-manose e a D-frutose podem ser interconvertidas (Figura 3.5). A isomerização pode ser catalisada por uma base ou por uma enzima.

### 3.1.2 Monossacarídeos cíclicos

Os grupos carbonila dos aldeídos são reativos e, com facilidade, sofrem ataque nucleofílico dos átomos de oxigênio de um grupo hidroxila para a produção de um hemiacetal. O grupo hidroxila de um hemiacetal pode reagir, na sequência (por condensação), com o grupo hidroxila de um álcool, para produzir um acetal (Figura 3.6). O grupo carbonila de uma cetona reage de modo similar.

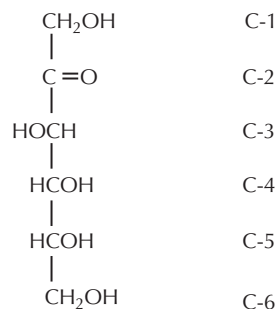


FIGURA 3.4 Molécula de D-frutose (cadeia aberta ou estrutura acíclica).

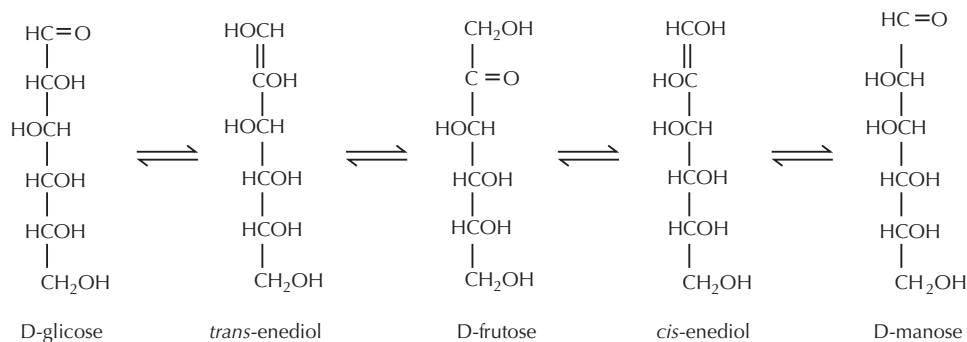


FIGURA 3.5 Inter-relações entre D-glicose, D-manose e D-frutose via isomerização.

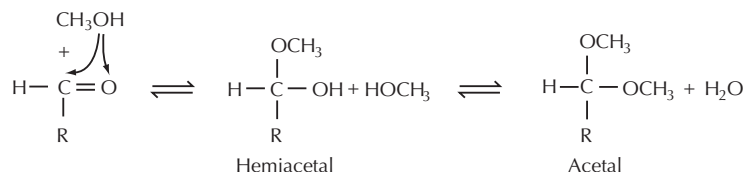


FIGURA 3.6 Formação de um acetal por meio da reação de aldeído com metanol.

A formação do hemiacetal pode ocorrer na mesma molécula de açúcar, aldose ou cetose, isto é, o grupo carbonila de uma molécula de açúcar pode reagir com um de seus próprios grupos hidroxila, como ilustrado na Figura 3.7, com a D-glicose girando lateralmente e formando o anel. Os anéis de açúcares sêxtuplos, que resultam da reação de um grupo aldeído com um grupo hidroxila no C-5, são chamados de piranose. Deve-se notar que, para que o átomo de oxigênio do grupo hidroxila de C-5 reaja para a formação do anel, C-5 deve girar a fim de fazer com que esse átomo de oxigênio fique voltado para cima. Essa rotação leva o grupo hidroximetil (C-6) para uma posição acima do plano do anel. A representação do anel D-glicopiranose, usada na Figura 3.7, é denominada de projeção de Haworth.

Os açúcares também ocorrem, ainda que com menos frequência (Figura 3.8), em anéis de cinco elementos (furanose).

Para se prevenir confusões em relação à escrita das estruturas em forma de anel, adotam-se convenções comuns, nas quais os átomos de carbono do anel são indicados por ângulos do anel e os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono são completamente excluídos. A mistura de formas quirais (anoméricas\*) é indicada por uma linha ondulada (Figura 3.9).

Quando o átomo de carbono do grupo carbonila é envolvido na formação do anel, permitindo o desenvolvimento do hemiacetal (anel piranosídico ou furanosídico), ele se torna quiral. Nos D-açúcares, a configuração apresentada pelo grupo hidroxila que se localiza abaixo do plano do anel (na projeção de Haworth) é a forma alfa. Por exemplo, a α-D-glicopiranose é a D-glicose na forma cíclica piranosídica, com a configuração do novo átomo de carbono quiral,

C-1, é denominado como átomo de carbono anomérico, alfa (abaixo do plano do anel). Quando o grupo hidroxila, recentemente formado em C-1, encontra-se acima do plano do anel (na projeção de Haworth), isto é, na posição beta, a estrutura é denominada β-D-glicopiranose. Essa nomenclatura é mantida para todos os açúcares da forma D. Para os açúcares da série L, o contrário é verdadeiro, ou seja, o grupo hidroxila anomérico encontra-se acima do anômero alfa e abaixo do anômero beta (Figura 3.8). Isso ocorre porque a α-D-glicopiranose e a α-L-glicopiranose são imagens invertidas (espelhadas) uma da outra.

Contudo, os anéis piranosídicos não são planos, com os grupos ligados posicionados diretamente acima e abaixo, como sugere a representação de Howarth. Ao contrário, eles ocorrem sob diversas formas (conformações), entre as quais a mais frequente é a conformação em forma de cadeira, denominada assim por sua semelhança com tal objeto. Na conformação em cadeira, uma ligação de cada átomo de carbono projeta-se acima ou abaixo do anel; elas são chamadas ligações ou posições axiais. A outra ligação, que não está envolvida na formação do anel, encontra-se acima ou abaixo em relação às ligações axiais, porém, em relação ao anel, projeta-se para fora, em volta do perímetro, no qual é chamada de deposição equatorial (Figura 3.10).

Usando a β-D-glicopiranose como exemplo, C-2, C-3, C-5 e o átomo de oxigênio do anel encontram-se no plano, enquanto C-4 está ligeiramente posicionado acima do anel e C-1 está localizado logo abaixo do plano, como pode-se observar nas Figuras 3.10 e 3.11. Essa conformação é denominada <sup>4</sup>C<sub>1</sub>. A notação C indica que o anel tem forma de cadeira; o número sobrescrito indica que C-4 encontra-se acima do plano do anel e o número subscrito indica que C-1 encontra-se abaixo do plano do anel (existem duas formas de cadeira, a segunda <sup>1</sup>C<sub>4</sub>, possui grupos axiais e equatoriais in-

\* Os anéis das formas α e β de um açúcar são conhecidos como anômeros. Dois anômeros compõem um par anomérico.

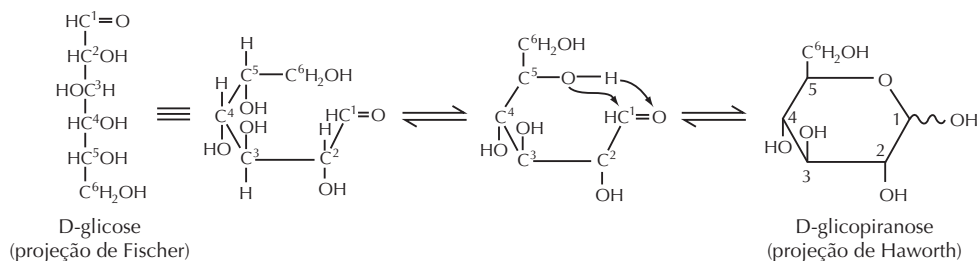


FIGURA 3.7 Formação de um anel hemiacetal piranose de D-glicose.

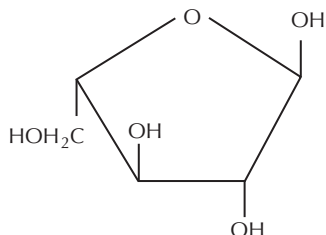


FIGURA 3.8 L-arabinose na forma de anel de furanose e na configuração  $\alpha$ -L-.

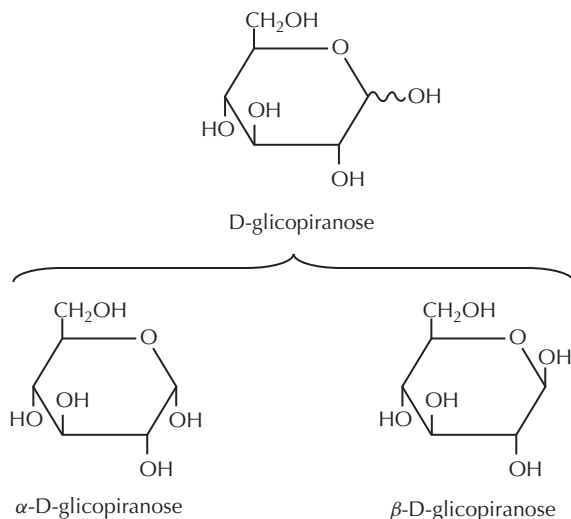


FIGURA 3.9 D-glicopiranosose como uma mistura de duas formas quirais.

vertidos). O anel de seis vértices distorce menos os ângulos das ligações dos átomos de carbono e oxigênio que os anéis de outras dimensões. A tensão é ainda mais reduzida, quando a maioria dos grupos hidroxila está separada ao máximo entre si, pela conformação do anel que posiciona o maior número deles na posição equatorial, e não na axial. A posição equatorial é energeticamente favorecida e a rotação dos átomos de carbono ocorre sobre suas ligações envolvidas na formação do anel, levando o maior número possível de grupos para as posições equatoriais, o mais longe possível.

Como observado, a  $\beta$ -D-glicopiranosose possui todos os seus grupos hidroxila na posição equatorial, mas cada um deles encontra-se um pouco acima ou um pouco abaixo da posição equatorial verdadeira. Na  $\beta$ -D-glicopiranosose, os gru-

pos hidroxila, posicionados na região equatorial, alternam-se nas posições superior e inferior, com C-1 ligeiramente acima e C-2 ligeiramente abaixo, mantendo-se um arranjo “sobresdesce”. O grupo hidroximetil mais volumoso (C-6, nas hexoses) situa-se quase sempre em uma posição equatorial espacialmente livre. Se a  $\beta$ -D-glicopiranosose se encontrasse na conformação  ${}^1C_4$ , todos esses grupos seriam axiais. Como essa forma é de mais alta energia, há pouca  $\beta$ -D-glicopiranosose na conformação  ${}^1C_4$ .

Sendo assim, os açúcares simples de seis elementos são bastante estáveis se a posição dos grupos laterais, como hidroxil e hidroximetil, são equatoriais. Logo, a  $\beta$ -D-glicopiranosose dissolvida em água gera rapidamente uma mistura equilibrada de formas, em cadeias abertas e formas cíclicas

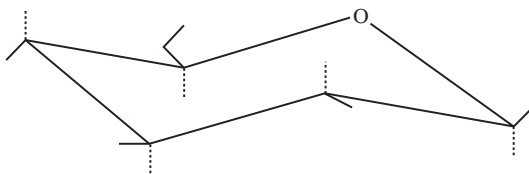


FIGURA 3.10 Um anel de piranose que mostra as posições de ligação equatorial (linha sólida) e axial (linha pontilhada).

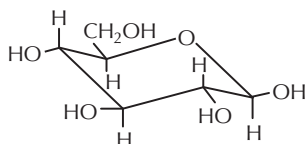


FIGURA 3.11  $\beta$ -D-glicopiranosose na conformação  ${}^4C_1$ . Todos os grupos volumosos encontram-se nas posições equatoriais e todos os átomos de hidrogênio, nas posições axiais.

de cinco, seis e sete elementos. Em temperatura ambiente, as formas cíclicas de seis elementos (piranose) predominam, seguidas pelas formas cíclicas de cinco elementos (furanose). A configuração do átomo de carbono anomérico (C-1 das aldoses) de cada anel pode ser alfa ou beta. A proporção de equilíbrio das formas cíclicas varia com o açúcar e com a temperatura. Exemplos dessa distribuição são apresentados na Tabela 3.2.

A cadeia aberta, que contém um grupo aldeído, constitui apenas 0,003% do total de formas. Porém, por apresentar rápida interconversão com as formas cíclicas, o açúcar pode reagir de forma fácil e rápida, como se estivesse inteiramente sob a forma de aldeído livre (Figura 3.12).

### 3.1.3 Glicosídeos

A forma hemiacetal dos açúcares pode reagir com um álcool para produzir um acetal completo; esse produto é chamado glicosídeo. Em laboratório, a reação ocorre sob condições anidras, na presença de ácido (como catalisador) em temperaturas elevadas, porém os glicosídeos costumam ser produzidos na natureza, onde, em meios aquosos, as enzimas catalisam reações em rotas que envolvem vários intermediários. A ligação acetal do átomo do carbono anomérico

é indicada pelo sufixo -ídeo. No caso da D-glicose reagir com o metanol, o produto principal será o metil- $\alpha$ -D-glicopiranosídeo, com menos metil  $\beta$ -D-glicopiranosídeo (Figura 3.13). Também são constituídas as duas formas anoméricas de anéis furanosídicos de cinco vértices; porém, por possuírem estruturas de alta energia, elas se reorganizam em formas mais estáveis sob as condições de formação, estando presentes em equilíbrio, em baixas quantidades. O grupo metila, nesse caso, e qualquer outro grupo ligado ao açúcar para a formação de um glicosídeo é denominado aglicona. Um glicosídeo hidrolisado em meio ácido produz um açúcar redutor (ver Seção 3.1.4.1) e um composto hidroxilado. A hidrólise torna-se cada vez mais rápida à medida que a temperatura aumenta.

### 3.1.4 Reações de monossacarídeos

Todas as moléculas de carboidratos possuem hidroxilas livres para reagir. Os monossacarídeos simples e muitas outras moléculas de carboidratos de baixa massa molecular também possuem grupos carbonila disponíveis para reação. A formação de anéis piranosídicos e furanosídicos (hemiacetais cíclicos) e glicosídeos (acetais) de monossacarídeos já foi descrita.

TABELA 3.2 Equilíbrio na distribuição das formas cíclicas e anoméricas de monossacarídeos

Açúcar	Formas cíclicas de piranose		Formas cíclicas de furanose	
	$\alpha$ -	$\beta$ -	$\alpha$ -	$\beta$ -
Glicose	36,2	63,8	0	0
Galactose	29	64	3	4
Manose	68,8	31,2	0	0
Arabinose	60	35,5	2,5	0,5
Ribose	21,5	58,5	6,5	13,5
Xilose	36,5	63	<1	<1
Frutose	4	75	0	21

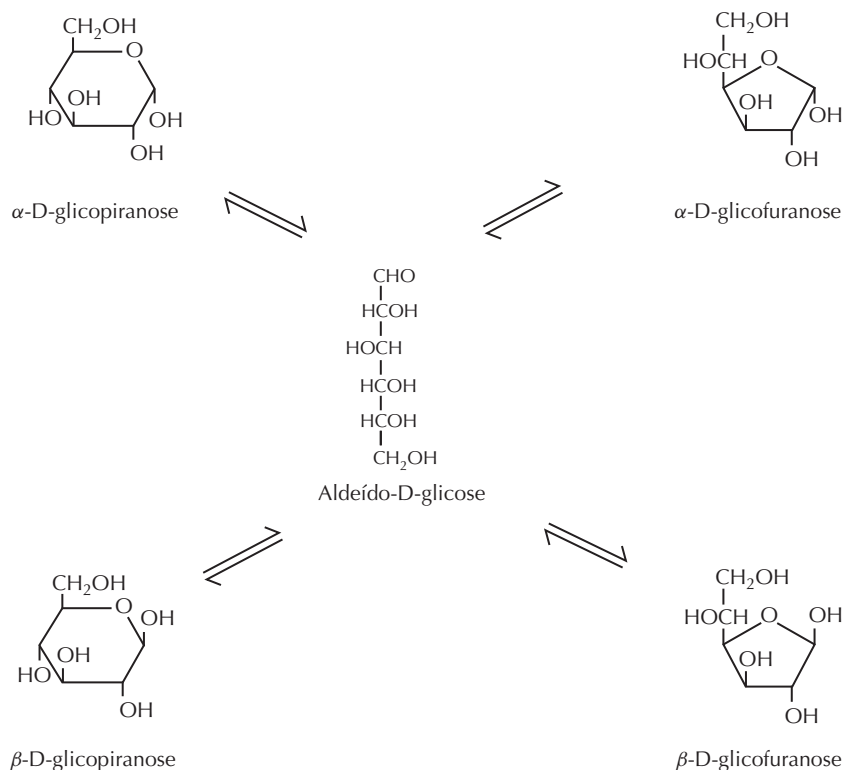


FIGURA 3.12 Interconversão das formas acíclica e cíclica da D-glicose.

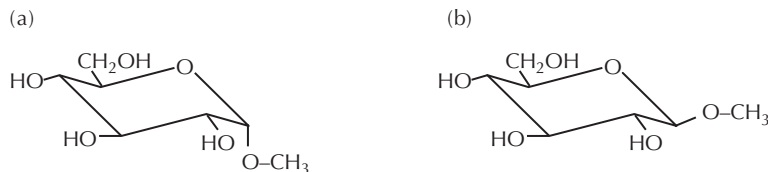
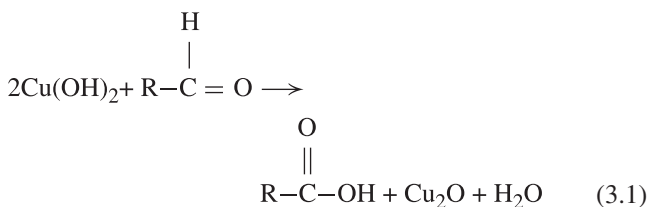


FIGURA 3.13 Metil  $\alpha$ -D-glicopiranosídeo (a) e metil  $\beta$ -D-glicopiranosídeo (b).

### 3.1.4.1 Oxidação a ácidos aldônicos e a aldolactonas

As aldoses são facilmente oxidáveis a ácidos aldônicos pela oxidação do grupo aldeído a um grupo carboxil/carboxilato. Essa reação costuma ser usada para a determinação quantitativa dos açúcares. Um dos primeiros métodos para a detecção e a medida de açúcares empregou a solução de Fehling. Esta é uma solução alcalina de cobre (II) que oxida uma aldose a um aldionato, com redução a cobre (I) e formação de precipitado vermelho-tijolo de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . As variações desse método (reagentes de Nelson-Somogyi e Benedict) continuam a ser usadas na determinação de açúcares em alimentos e materiais biológicos.



Durante a oxidação do grupo aldeído de uma aldose ao sal do grupo ácido carboxílico, o agente oxidante é reduzido, ou seja, o açúcar reduz o agente oxidante; por isso, as aldoses são chamadas de açúcares redutores. As cetoses também são denominadas como açúcares redutores pois, sob as condições alcalinas do método de Fehling, elas são isomerizadas a aldoses. O reagente de Benedict, que não é alcalino, reagirá com aldoses, mas não com cetoses.

Um método simples e específico para a oxidação quantitativa da D-glicose a ácido D-glicônico emprega a enzima glicose oxidase, sendo que o produto inicial é a 1,5-lactona (um éster intramolecular) do ácido (Figura 3.14). Essa reação é comumente empregada para medição da quantidade de D-glicose em alimentos e outros materiais biológicos, incluindo a concentração de D-glicose em sangue e urina. O ácido D-glicônico é um constituinte natural de suco de frutas e do mel.

A reação apresentada na Figura 3.14 também é utilizada na produção comercial de ácido D-glicônico e sua lactona. O D-gliconato-delta-lactona (GDL), D-glicono-1,5-lactona,



de acordo com a nomenclatura sistemática, hidrolisa-se por completo em água, em cerca de três horas, em temperatura ambiente, ocasionando diminuição de pH. Essa hidrólise lenta, que por sua vez produz acidificação lenta e sabor suave, faz do GDL um acidulante de alimentos único. Ele é usado em carnes e produtos lácteos e, particularmente, em massas refrigeradas como fermento químico.

### 3.1.4.2 Redução dos grupos carbonila

A hidrogenação é a adição de hidrogênio a uma ligação dupla. Quando aplicada a carboidratos, ela promove a adição de hidrogênio à dupla ligação entre o átomo de oxigênio e o átomo de carbono, do grupo carbonila de uma aldose ou de uma cetose. A hidrogenação da D-glicose é facilmente obtida com gás hidrogênio sob pressão, na presença de níquel de Raney como catalisador (Figura 3.15). O produto é o D-glicitol, conhecido como sorbitol; o sufixo -itol denota um açúcar álcool (um alditol). Os alditóis também são conhecidos como polióis e poli-hidroxil álcoois. Por ser derivado de uma hexose, o D-glicitol (sorbitol) é especificamente um hexitol. O sorbitol é bastante distribuído nos vegetais, sendo encontrado em algas e até mesmo em plantas superiores, onde está presente, em especial, nas frutas. Porém, as quantidades presentes geralmente são pequenas. O sorbitol apresenta metade do poder adoçante da sacarose, sendo vendido como xarope e em cristais, e usado como umectante geral, ou seja, uma substância que permite a manutenção/retenção de umidade nos produtos.

O D-manitol pode ser obtido pela hidrogenação da D-manose. Comercialmente, ele é obtido junto com o sorbitol pela hidrogenólise da sacarose. Ele é o produto da hidrogenação da D-frutose (Figura 3.16), componente da sacarose e da isomerização da D-glicose, a qual pode ser controlada pela alcalinidade da solução usada na hidrogenação catalítica. O D-manitol, diferente do sorbitol, não é umectante. Em vez disso, ele cristaliza com facilidade, sendo apenas moderadamente solúvel e usado como cobertura não adesiva em doces.

O xilitol (Figura 3.17) é produzido a partir da hidrogenação da D-xilose, obtida da hemicelulose, especialmente de plantas de bétula. Seus cristais apresentam calor específico bastante negativo em solução. O comportamento endotérmico da solução cristalina de xilitol produz uma sensação de refrescância na boca. Essa refrescância faz do xilitol um ingrediente preferencial em balas de menta e gomas de mascar sem açúcar. Seu poder adoçante é semelhante ao da sacarose. O xilitol não é cariogênico, pois não é metabolizado pela microflora da boca que produz a placa dentária.

### 3.1.4.3 Ácidos urônicos

O átomo de carbono terminal (na porção final oposta à da cadeia carbônica do grupo aldeído) de uma unidade monossacarídica de um oligo ou de um polissacarídeo pode ocorrer sob a forma oxidada (ácido carboxílico).

A aldo-hexose com C-6, sob a forma de grupo ácido carboxílico, é chamada de ácido urônico. Quando os áto-

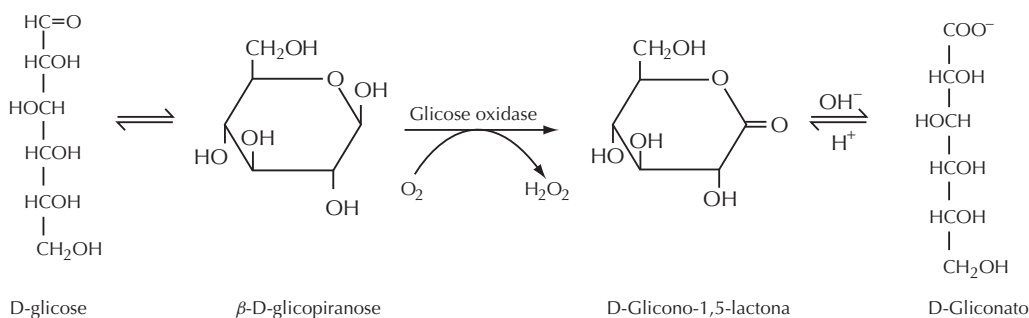


FIGURA 3.14 Oxidação da D-glicose catalisada pela glicose oxidase.

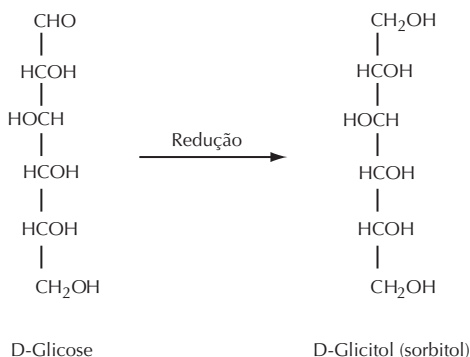
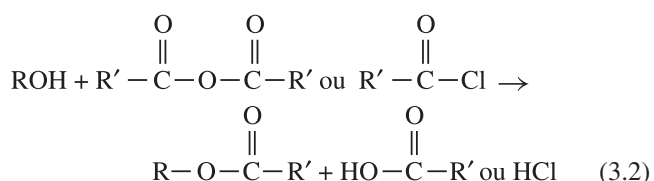


FIGURA 3.15 Redução da D-glicose.

mos de carbono quirais de um ácido urônico estão na mesma configuração, da mesma forma como são encontrados na D-galactose, por exemplo, o composto trata-se do ácido D-galacturônico (Figura 3.18), o principal componente da pectina (ver Seção 3.3.13).

### 3.1.4.4 Ésteres do grupo hidroxila

Os grupos hidroxila dos carboidratos, assim como os grupos hidroxila dos álcoois simples, formam ésteres com ácidos orgânicos e com alguns inorgânicos. A reação de um grupo hidroxila com uma forma ativada de ácido carboxílico anidro, na presença de uma base adequada, produz um éster:



Acetatos, semiésteres de succinato e outros ésteres de ácidos carboxílicos de carboidratos ocorrem na natureza. Eles são especialmente encontrados como componentes de

polissacarídeos. Os açúcares fosfato são intermediários metabólicos comuns (Figura 3.19).

Os monoésteres de ácido fosfórico também são encontrados como constituintes de polissacarídeos. Por exemplo, o amido de batata contém uma pequena porcentagem de grupos de éster fosfato. O amido de milho também, porém em quantidade ainda menor. Na produção de amido modificado para alimentos, o amido de milho costuma ser derivatizado com grupos ésteres mono-, ou diamidos, ou ambos (ver Seção 3.3.6.10). Outros ésteres de amido, em particular acetato, succinato e semiéster de succinato substituído e adipatos de diamido são amidos alimentícios modificados (ver Seção 3.3.6.10). Os ésteres de ácidos graxos e sacarose (ver Seção 3.2.3) são produzidos comercialmente como emulsificantes de água em óleo. A família dos polissacarídeos de algas vermelhas, os quais incluem as carragenanas, contém grupos sulfato (semiésteres de ácido sulfúrico,  $\text{R}-\text{OSO}_3^-$ ).

### 3.1.4.5 Éteres do grupo hidroxila

O grupo hidroxila dos carboidratos, assim como o grupo hidroxila de álcoois simples, pode formar tanto éteres como ésteres. Os éteres de carboidratos não são tão comuns na na-

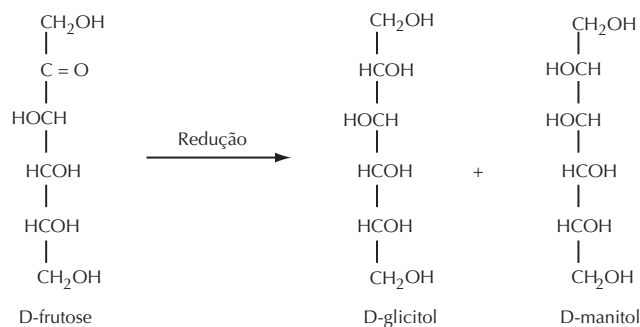


FIGURA 3.16 Redução da D-frutose.

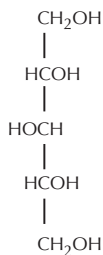


FIGURA 3.17 Xilitol.

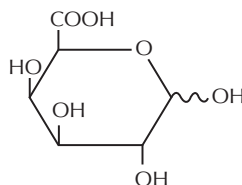


FIGURA 3.18 Ácido D-galacturônico.

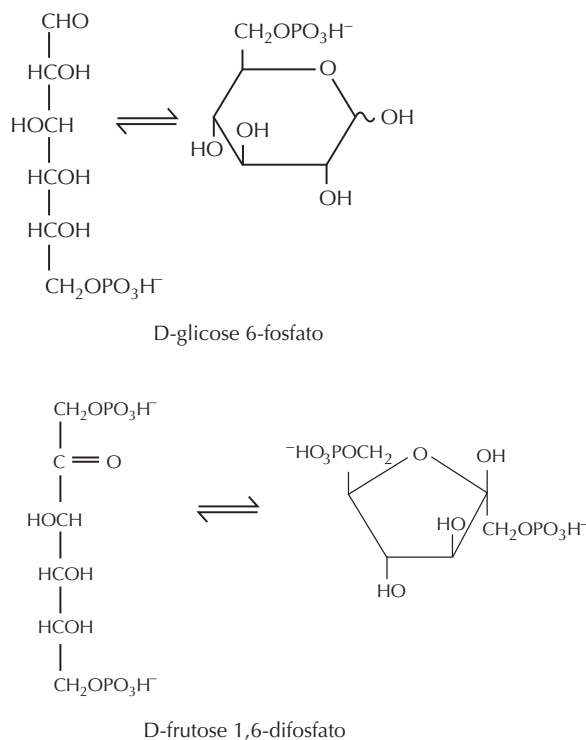


FIGURA 3.19 Exemplos de intermediários metabólicos açúcar-fosfato.

tureza como os ésteres. Entretanto, os polissacarídeos são eterificados comercialmente para apresentarem propriedades modificadas e mais úteis. São exemplos de produtos, o metil ( $-\text{O}-\text{CH}_3$ ), o sódio carboximetil ( $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2^-\text{Na}^+$ ), o hidroxipropil ( $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ ) éter de celulose e hidroxipropil éteres de amido, todos aprovados para uso alimentício.

Um tipo especial de éter, uma ligação éter interna entre os átomos de carbono 3 e 6 e uma unidade D-galactosil (Figura 3.20), é encontrado nos polissacarídeos de algas vermelhas, especificamente o agar, a furcellarana, a  $\kappa$ -carragenana e a  $\iota$ -carragenana (ver Seção 3.3.10). Esse éter interno é conhecido como anel 3,6-anidro. Seu nome deriva do fato de ele poder ser encarado como o produto da remoção de componentes da água (HOH) dos grupos hidroxila, em C-3 e C-6.

Uma família de surfactantes não iônicos, baseada no sorbitol (D-glicitol), é usada em alimentos como emulsificante água em óleo e como antiespumante. Esses alimentos são produzidos por esterificação do sorbitol com ácidos graxos. Uma desidratação cíclica acompanha a esterificação (inicialmente, no primeiro grupo hidroxila, que é C-1 ou C-6), de modo que a porção de carboidrato (hidrofílica) seja não apenas de sorbitol, mas também de mono e dianidridos (éteres cíclicos do sorbitol chamados sorbitanos; Figura 3.21). Os produtos são conhecidos como ésteres sorbitanos. Produtos denominados mono, di e triésteres (*Spans*) são formados (a designação mono, di e tri indica simplesmente a relação de grupos éster de ácidos graxos em relação ao sorbitano). O produto conhecido como monoésterato de sorbitano é, de fato, uma mistura de partes de ésteres dos ácidos esteárico

(C<sub>18</sub>) e palmítico (C<sub>16</sub>) de sorbitol (D-glicitol), 1-5 D-glicitol anidro (1,5 sorbitano), 1,4-anidro-D-glicitol (1,4-sorbitano), ambos éteres internos (cíclicos), e 1,4:3,6-dianidro-D-glicitol (“isosorbídeo”), um éter dicíclico. O éster de ácidos graxos sorbitano, assim como o sorbitano monoésterato, sorbitano monoésterato e o sorbitano monoésterato são, algumas vezes, modificados pela reação com óxido de etileno, a fim de que se produzam os ésteres etoxilados de sorbitanos, chamados *Tweens*, os quais são detergentes não iônicos aprovados pela FDA, nos Estados Unidos, para uso em alimentos.

#### 3.1.4.6 Escurecimento não enzimático [4,36,69]

Sob determinadas condições, os açúcares redutores produzem pigmentos marrons que são desejáveis e importantes em alguns alimentos. Outras vezes, pigmentos marrons produzidos sob aquecimento ou durante longo tempo de armazenamento de alimentos que contêm açúcares redutores, são indesejáveis. Em geral, o escurecimento de alimentos sob aquecimento ou durante a estocagem se deve a reações químicas entre o açúcar redutor, principalmente a D-glicose, e um grupo amina primário (um aminoácido livre ou grupo aminoácido da cadeia lateral de uma molécula de proteína). Essa reação é conhecida como reação de Maillard e, em processamento, também pode ser chamada de escurecimento de Maillard. Ela também é chamada de escurecimento não enzimático, para diferenciá-la de um tipo mais rápido de escurecimento, catalisado por enzimas, o qual costuma ser observado em frutas e vegetais recém-cortados, como no caso da maçã e da batata.

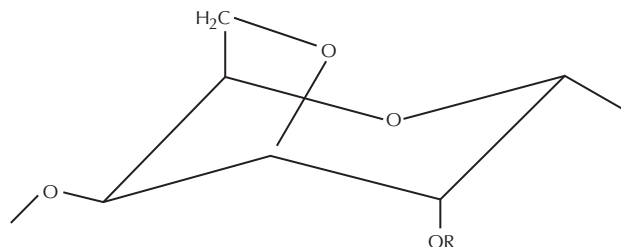


FIGURA 3.20 Uma unidade 3,6-anidro- $\alpha$ -D-galactopiranosil encontrada em polissacarídeos de algas marinhas vermelhas.

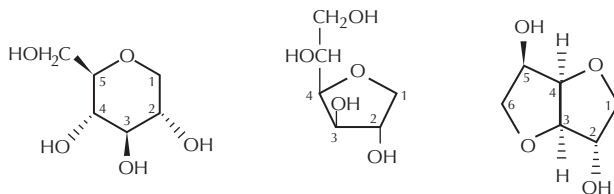


FIGURA 3.21 Anidro-D-glicitóis (sorbitanos). A numeração refere-se aos átomos de carbono da molécula original de D-glicose (e de sorbitol).

Quando aldoses ou cetoses são aquecidas com aminas, ocorrem diversas reações, produzindo numerosos compostos (alguns dos quais são sabores, aromas e materiais poliméricos escuros); mas os reagentes desaparecem aos poucos. Os sabores, os aromas e as cores produzidos podem ser desejáveis ou indesejáveis. Eles podem ser produzidos lentamente, durante a estocagem, e com muito mais rapidez, nas altas temperaturas que ocorrem durante frituras, grelhas ou na panificação.

Os açúcares redutores reagem de modo reversível com a amina para formar uma base de Schiff (uma amina,  $RHC=NHR'$ ), a qual pode originar um anel (do mesmo modo que uma aldose se torna cíclica) para formar uma glicosilamina (algumas vezes chamada de *N*-glicosídeo). Como demonstrado com a D-glicose (Figura 3.22), a base de Schiff é submetida a uma reação chamada de rearranjo de Amadori para originar, no caso da D-glicose, um derivado do 1-amino-1-desoxi-D-frutose, um composto de Amadori. Os compos-

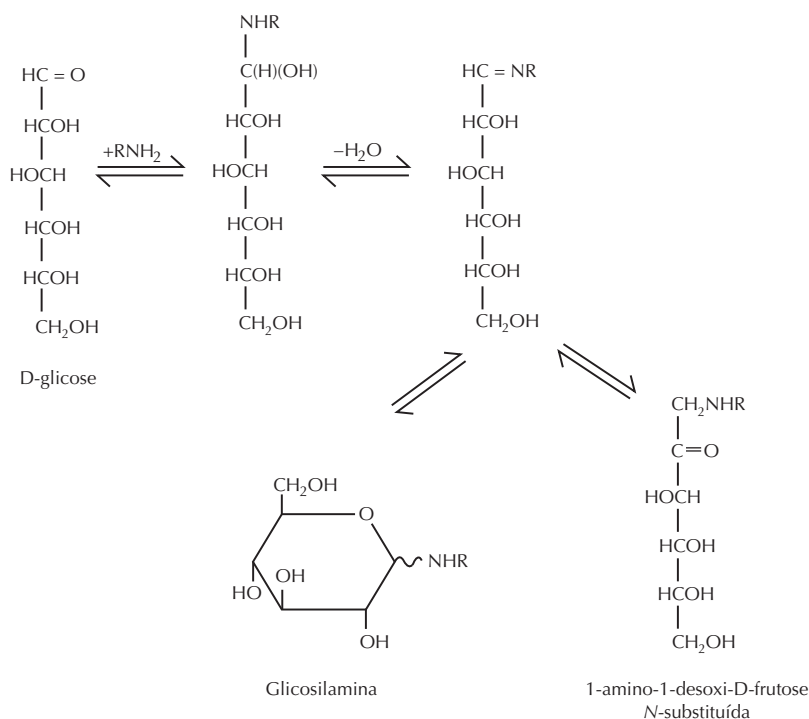


FIGURA 3.22 Produtos da reação da D-glicose com uma amina primária ( $RNH_2$ ).

tos de Amadori são os primeiros intermediários da sequência de reações de escurecimento.

Os compostos de Amadori passam por transformação em quatro rotas conhecidas, partindo de quatro diferentes intermediários formados a partir deles. O resultado é uma mistura complexa entre intermediários e produtos. Três dos quatro intermediários formados por rearranjos e eliminações são compostos 1-, 3- e 4-desoxidicarbonil, geralmente conhecidos por seus nomes comuns, os quais são 1-, 3- e 4-desoxiosona. A formação desses intermediários ocorre com mais facilidade quando o pH encontra-se entre 4 e 7. O mais prevalente desses intermediários é, em geral, a 3-desoxiosona (mais adequadamente chamada de 3-desoxi-hexosulose, Figura 3.23).

As osonas podem tornar-se cíclicas, do mesmo modo que as aldoses e as cetoses. Elas também sofrerão desidratação, principalmente em altas temperaturas. A reação continua, em especial em pH 5 ou mais baixo, originando um intermediário que desidrata. Eventualmente, forma-se um derivado furano, o que se origina de uma hexose é o 5-hidroxi-2-furaldeído (Figura 3.23), comumente conhecido como

hidroximetilfurfural (HMF) (Figura 3.23); aquele formado a partir de uma pentose é o furfural (furaldeído). Em condições menos ácidas, ou seja,  $\text{pH} > 5$ , o composto cíclico reativo (HMF, furfural e outros) e os compostos que contêm grupos amina se polimerizam, originando pigmentos escuros, um material insolúvel que contém nitrogênio, chamado melanoidina. Aminoácidos e furanos (furfural e/ou HMF) são quase sempre incorporados aos produtos poliméricos finais. Os polímeros individuais que constituem as melanoidinas variam em sua coloração (de marrom a preto), massa molecular, conteúdo de nitrogênio e solubilidade.

Quando há altas concentrações de compostos que contêm grupos amina primários (como proteínas com altas proporções de lisina), os produtos primários são os pirróis (produtos nos quais o átomo de oxigênio do anel do HMF e do furfural são substituídos por N-R).

O maltol e o isomaltol, que contribuem para a formação de sabor e aroma do pão, são formados a partir da 1-desoxiosona (Figura 3.24).

Os intermediários da formação de melanoidinas, chamados redutonas, também são formados a partir de 1-deso-

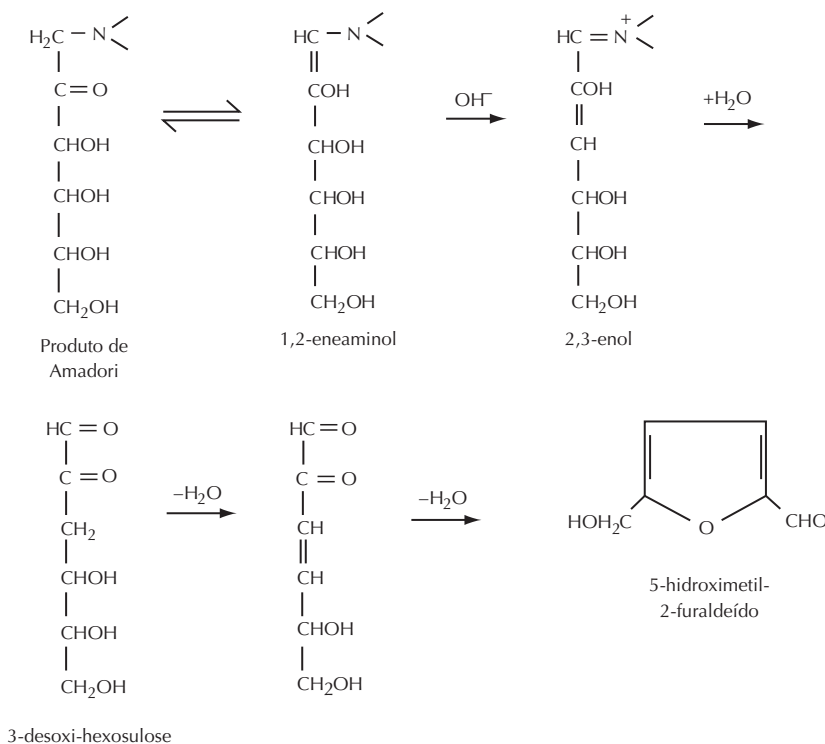


FIGURA 3.23 Conversão do produto de Amadori em HMF.

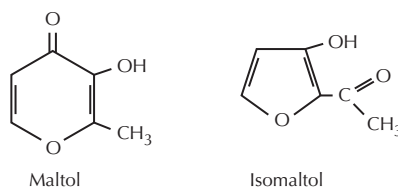


FIGURA 3.24 Maltol e isomaltol.

xiosonas. As redutonas são antioxidantes. Uma vez que as redutonas estão envolvidas em reações redox, outros intermediários podem ser formados a partir delas (Figura 3.25).

As ononas também podem ser clivadas, entre os dois grupos carbonila ou no local de um enediol ( $-\text{COH}=\text{COH}-$ ), formando produtos de cadeia curta, principalmente aldeídos que podem sofrer várias reações. Outra reação importante de compostos dicarbonílicos (osonas e desoxiosonas) é a degradação de Strecker. A reação de um desses compostos com um  $\alpha$ -aminoácido resulta primeiro na formação de uma base de Schiff, em seguida em descarboxilação (liberando  $\text{CO}_2$ ), desidratação e eliminação para a produção de um aldeído com um átomo de carbono a menos que o aminoácido original. Os aldeídos produzidos a partir de aminoácidos costumam ser os principais contribuintes para a formação de aroma durante o escurecimento não enzimático. Entre os compostos importantes de aroma produzidos dessa forma estão o 3-metilpropanal (metional,  $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$ ), a partir da L-metionina, o fenilacetaldeído ( $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ ), a partir da L-fenilalanina, o metilpropanal [ $(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{CHO}$ ] a partir da L-valina, o 3-metilbutanal [ $(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ ], a partir da L-leucina e o 2-metilbutanol [ $(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{CHO}$ ], a partir da L-isoleucina.

Diversos compostos de cor, chamados coletivamente de melanoidinas, são formados. Essa variedade resulta da abundância de intermediários e da multiplicidade de reações possíveis de condensação. Alguns contêm nitrogênio, outros, apenas átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio. Todos contêm um anel aromático e duplas ligações conjugadas.

Outros produtos da reação de escurecimento de Maillard são as proteínas modificadas. As modificações de proteínas são o resultado, principalmente, de sua reação com compostos que contêm grupos carbonila como açúcares redutores, ononas, furfural, HMF e derivados pirrólicos. Por exemplo, a reação do grupo  $\epsilon$ -amino de uma unidade de L-lisina em uma molécula de proteína, seguida de um rearranjo de Amadori, com conversão da unidade de L-lisina em uma unidade de N-frutofuranosil-lisina. Reações posteriores resultam em um furano substituído e em um anel pirrol, tendo sido formados a partir da unidade de frutofuranosil e ligados à molécula de proteína. Reações desse gênero destroem o aminoácido. Sendo a lisina um aminoácido essencial, sua destruição por essa via reduz a qualidade nutricional do alimento. Perdas de 15 a 40% de lisina e arginina em alimentos grelhados e assados são comuns.

A mistura de produtos formados é uma função de temperatura, tempo, pH, natureza dos açúcares redutores e natureza

dos compostos amino, pelas seguintes razões: diferentes açúcares sofrem escurecimento não enzimático em velocidades diferentes. Por exemplo, as reações de escurecimento com D-glicose são mais rápidas do que as com D-frutose. Aminoácidos secundários dão origem a produtos de reação diferentes em comparação aos que são produzidos por aminoácidos primários. Uma vez que a reação apresenta uma alta energia de ativação, em geral, é necessário que haja aplicação de calor. A velocidade da reação de Maillard também é uma função da atividade de água ( $a_w$ ) do produto alimentício, atingindo seu máximo a valores de  $a_w$  por volta de 0,6–0,7. Sendo assim, para alguns alimentos, o escurecimento de Maillard pode ser monitorado pelo controle da atividade de água, do mesmo modo que pelo controle da concentração de reagentes, do tempo, da temperatura e do pH. O dióxido de enxofre e os íons bissulfito reagem com grupos aldeído formando compostos de adição e, desse modo, inibem a reação de Maillard pela remoção de, ao menos, alguns dos reagentes (açúcares redutores, HMF, furfural, etc.). A cor, o sabor e o aroma são, por sua vez, determinados pela mistura de produtos. As variáveis das reações que podem ser controladas para aumento ou diminuição da reação de escurecimento de Maillard são as seguintes: (1) temperatura (a redução desta diminui a velocidade da reação) e tempo na temperatura; (2) pH (diminuindo-se este, diminui-se a velocidade da reação); (3) ajuste do conteúdo de água [a velocidade máxima da reação ocorre com atividades de água entre 0,6 e 0,7 (cerca de 30% de umidade)]; (4) açúcar específico; e (5) presença de íons de metais de transição que, sob condições energéticas favoráveis, sofrem oxidação de um elétron, sendo o caso dos íons Fe (II) e Cu (I) (uma reação de radical livre pode ser envolvida perto do final do processo de formação do pigmento).

Em resumo, produtos do escurecimento de Maillard, incluindo polímeros solúveis e insolúveis, são encontrados quando açúcares redutores e aminoácidos, proteínas e/ou outros compostos que contêm nitrogênio são aquecidos juntos, por exemplo, no molho de soja e na crosta do pão. O escurecimento é desejável na panificação, por exemplo, na crosta do pão, em biscoitos e em carnes grelhadas. Os compostos voláteis, produzidos pela reação de escurecimento não enzimático (reação de Maillard) durante panificação, fritura ou em grelhados, costumam proporcionar aromas desejáveis. Os produtos da reação de Maillard também são contribuintes importantes do sabor do leite, do chocolate, do caramelo, do puxa-puxa e do doce de leite, nos quais ocorre reação dos açúcares redutores com as proteínas do leite. A reação de Maillard também produz sabores, em especial substân-

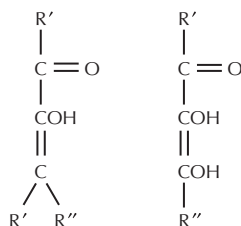


FIGURA 3.25 Dois dos vários tipos de estruturas das redutonas.

cias amargas, as quais podem ser desejáveis, por exemplo, no café. Por outro lado, a reação de Maillard pode resultar em compostos de sabor e aroma indesejáveis. Esses compostos são provavelmente produzidos durante pasteurização, estocagem de alimentos desidratados e durante produção de grelhados de carne ou peixe. Em geral, a aplicação de calor é necessária para a ocorrência de escurecimento não enzimático em alimentos de umidade intermediária.

### 3.1.4.7 Caramelização [4,59]

O aquecimento de carboidratos, em particular da sacarose e de açúcares redutores, em ausência de compostos nitrogenados, promove um complexo grupo de reações envolvidas na caramelização. A reação é facilitada por pequenas quantidades de ácidos e alguns sais. Ainda que não envolva carboidratos e proteínas, a caramelização é similar ao escurecimento não enzimático. O produto final, o caramelo (como no escurecimento da reação de Maillard), contém uma mistura complexa de compostos poliméricos, formados a partir de compostos cíclicos (anéis de cinco e seis elementos) insaturados. Além disso, assim como no escurecimento de Maillard, encontra-se compostos de aroma e sabor. O aquecimento causa desidratação da molécula de açúcar com a introdução de ligações duplas ou a formação de anéis anidro. Assim como na reação de Maillard, formam-se intermediários como 3-desoxiosonas e furanos. Os anéis insaturados podem condensar para formar polímeros úteis, com duplas ligações conjugadas, de coloração marrom. Os catalisadores aumentam a velocidade das reações, sendo usados para conduzir a reação e na obtenção de tipos específicos de cor, solubilidade e acidez do caramelo.

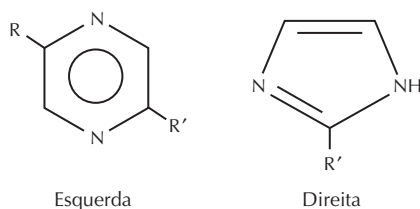
O caramelo é produzido comercialmente, tanto como corante quanto como aromatizante. Na produção de caramelo, um carboidrato é aquecido isoladamente ou na presença de um ácido, uma base ou um sal. O carboidrato mais utilizado é a sacarose, mas a D-frutose, a D-glicose (dextrose), o açúcar invertido, os xaropes de glicose, os HFSs, os xaropes de malte e os melados também podem ser utilizados. Podem ser utilizados ácidos de grau alimentício, como os ácidos sulfúrico, sulfuroso, fosfórico, acético e cítrico. As bases que podem ser utilizadas são os hidróxidos de amônio, sódio, potássio e cálcio. Os sais que podem ser usados são carbonatos, bicarbonatos, fosfatos (mono e dibásicos), sulfatos e bissulfitos de amônio, sódio e potássio. Assim, existe um grande número de variáveis, incluindo a temperatura, na produção de caramelo. A amônia pode reagir com intermediários, como

3-desoxiosonas, produzidos por termólise, a fim de produzir derivados de pirazinas e imidazóis (Figura 3.26).

Existem quatro classes de caramelo reconhecidas. O caramelo da classe I (também chamado de caramelo claro ou caramelo cáustico) é preparado aquecendo-se um carboidrato sem amônia ou sem íons sulfito; um ácido ou uma base podem ser empregados. O caramelo da classe II (também chamado de caramelo sulfocáustico) é preparado por aquecimento de um carboidrato em presença de um sulfito, mas em ausência de qualquer íon amônia; um ácido ou uma base podem ser empregados. Esse caramelo marrom avermelhado, que é usado para adicionar cor a cervejas e outras bebidas alcoólicas, contém partículas coloidais com cargas fracamente negativas, apresentando um pH em solução de 3–4. O caramelo da classe III (também conhecido como caramelo de amônio) é preparado pelo aquecimento de um carboidrato em presença de uma fonte de íons amônia, mas sem a presença de íons sulfito; um ácido ou uma base podem ser empregados. Esse caramelo é marrom avermelhado, sendo usado em produtos de panificação, xaropes e pudins. Ele contém partículas coloidais com cargas positivas, apresentando pH em solução de 4,2–4,8. O caramelo de classe IV (também chamado de caramelo de sulfito-amônio) é preparado pelo aquecimento de um carboidrato em presença tanto de sulfito como de íons amônio; um ácido ou uma base podem ser empregados. Esse caramelo, que é usado em refrigerantes à base de cola, outras bebidas ácidas, xaropes, temperos secos, assados, doces e rações, é marrom, contém partículas coloidais com carga negativa e apresenta pH em solução de 2–4,5. Nesse caso, um ácido catalisa a clivagem da ligação glicosídica da sacarose e o íon amônia participa da reação de rearranjo de Amadori. Em todos os quatro tipos de caramelo, os pigmentos são moléculas poliméricas grandes com estruturas complexas, variadas e desconhecidas. São esses polímeros que formam as partículas coloidais. Sua velocidade de formação aumenta com o aumento da temperatura e do pH. A caramelização também pode ocorrer durante o cozimento ou a panificação, principalmente na presença de açúcar. Isso ocorre em paralelo com o escurecimento não enzimático, durante a preparação de chocolate e bombons.

### 3.1.4.8 Formação de acrilamida em alimentos [3,18,50,70,73]

A reação de Maillard tem sido implicada na formação de acrilamida, em muitos alimentos que foram aquecidos a altas temperaturas, durante processamento ou preparação.



**FIGURA 3.26** Pirazina (esquerda) e imidazol (direita) formados durante a caramelização, na presença de amônia.  $R = -CH_2-(CHOH)_2-CH_2OH$ ,  $R' = -(CHOH)_3-CH_2OH$ .

Níveis de acrilamida (tipicamente <1,5 ppm) têm sido observados em diversos alimentos que foram elaborados por fritura, panificação, *puffing* (expansão), assados ou outros tipos de processo com temperatura elevada, durante produção ou preparação (Tabela 3.3). A acrilamida não é detectada em alimentos que não foram aquecidos ou naqueles preparados por fervura em água, como batatas cozidas (fervidas), pois a temperatura de cozimento não atinge valores acima de ~100°C. A acrilamida não é detectada (ou é apenas em níveis muito baixos) em frutas enlatadas ou congeladas, vegetais e produtos de proteína vegetal (“*hamburgers*” vegetais e produtos relacionados), com exceção das azeitonas maduras picadas, nas quais foram medidos níveis entre 0 e 1.925 ppb. Ela é conhecida por ser neurotóxica, sendo, provavelmente, um fraco carcinogênico para seres humanos expostos a níveis muito mais altos que os encontrados em alimentos.

A acrilamida deriva, principalmente, da reação de segunda ordem entre açúcares redutores (via carbonila) e o grupo  $\alpha$ -amino da L-asparagina livre (Figura 3.27). A reação necessita da presença dos dois substratos. Batata frita e *chips* de batata são mais suscetíveis à formação de acrilamida por conterem tanto a D-glicose como a L-asparagina livres. Essa reação talvez ocorra por meio de um intermediário de uma base de Schiff, que sofre descarboxilação, seguida de clivagem da ligação carbono-carbono para formar a acrilamida, cujos átomos são reconhecidamente derivados apenas da asparagina. No entanto, ela não é um produto favorecido por essa complexa série de reações (eficiência de reação  $\approx$  0,1%), e só há acúmulo de níveis detectáveis de acrilamida em produtos alimentícios sujeitos a aquecimento prolongado em altas temperaturas. A sua formação precisa de uma temperatura mínima de 120°C, o que significa que ela não pode ocorrer em alimentos de alto conteúdo de umidade, sendo cineticamente favorecida pelo aumento da temperatura a cerca de 200°C. Com a elevação do aquecimento a tem-

peraturas acima de 200°C, os níveis de acrilamida podem decrescer por meio de reações de eliminação/degradação térmica. Esses níveis em alimentos também são influenciados pelo pH. A formação de acrilamida é favorecida pelo aumento do pH acima de faixas de 4–8. Considera-se que a redução da formação de acrilamida na faixa ácida deve-se, em parte, à protonação do grupo  $\alpha$ -amino da asparagina, reduzindo seu potencial nucleofílico. Além disso, a acrilamida parece sofrer aumento das taxas de degradação térmica com a diminuição do pH. A concentração de acrilamida aumenta rapidamente nos estágios tardios de um processo prolongado de aquecimento, uma vez que ocorre perda de água da superfície do alimento, permitindo o aumento da temperatura acima de 120°C. Produtos com alta área superficial, como os *chips* de batata, estão entre os alimentos processados em alta temperatura que exibem as maiores concentrações de acrilamida. Desse modo, a área exposta de um alimento pode ser um fator adicional, quando os substratos e a temperatura da reação forem suficientes para a formação de acrilamida.

Os esforços para minimizar a formação de acrilamida em alimentos costumam envolver uma ou mais das três estratégias: (1) remoção de um ou de ambos os substratos; (2) alteração das condições de processamento; e (3) remoção da acrilamida do alimento após sua formação. Pelo branqueamento ou pela maceração em água, é possível atingir mais de 60% de redução na concentração de acrilamida em produtos processados de batata, por meio da remoção de substratos (açúcares redutores e asparagina livre). Modificação dos reagentes (protonação da asparagina com queda do pH, ou conversão da asparagina a ácido aspártico com a asparaginase), adição de substratos competidores que não produzem acrilamida (p. ex., outros aminoácidos ou proteína que não a asparagina) e incorporação de sais têm demonstrado diminuir a formação de acrilamida. Quando possível, um melhor controle ou a otimização das condições de processamento

**TABELA 3.3** Variação da concentração de acrilamida encontrada em produtos alimentícios que contêm essa substância em níveis elevados

Alimento	Acrilamida, ppb <sup>a</sup>
Amêndoas (tostadas)	236–457
Roscas	0–343
Pães	0–364
Cereais matinais (prontos para consumo)	34–1.057
Cacau	0–909
Café	3–374
Café com chicória	380–609
Biscoitos	36–432
<i>Crackers</i> e produtos relacionados	26–1.540
Batatas fritas	20–1.325
<i>Chips</i> de batata	117–196 <sup>b</sup>
<i>Pretzels</i>	46–386
Tortilhas	10–33
<i>Chips</i> de tortilhas	117–196

<sup>a</sup>Os valores extremos, em especial os valores muito altos, costumam representar apenas um pequeno número de produtos amostrados.

<sup>b</sup>Uma amostra de *chips* de batata doce continha 4.080 ppb de acrilamida.

Fonte: (Center for Food Safety and Applied Nutrition).



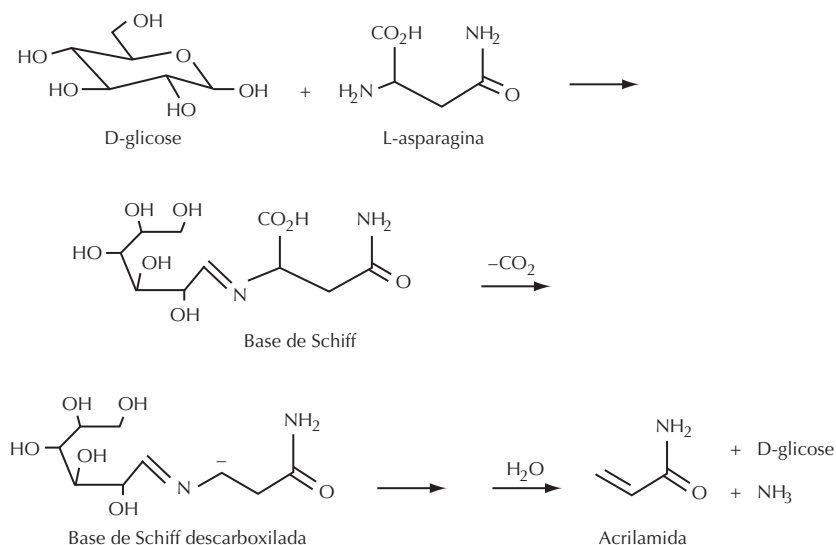


FIGURA 3.27 Mecanismo proposto para a formação de acrilamida em alimentos.

térmico (relação temperatura/tempo) também podem trazer benefícios à minimização da concentração de acrilamida.

É provável que a combinação de métodos de diminuição seja necessária para, efetivamente, limitar a formação de acrilamida em alimentos, sendo possível que os métodos empregados variem em função da natureza e das necessidades do sistema alimentício em particular.

Embora, até o presente momento, os estudos não tenham revelado associação entre consumo de acrilamida em alimentos e risco de câncer, carcinogenicidade a longo prazo, mutagenicidade e neurotoxicidade, outros estudos continuam sendo desenvolvidos, junto a esforços para redução da formação de acrilamida durante o processamento e a preparação de alimentos.

## 3.2 OLIGOSSACARÍDEOS

Um oligossacarídeo contém entre 2 e 10 e, dependendo da definição, entre 2 e 20 unidades de açúcar, unidas por ligações glicosídicas. Quando uma molécula contém mais de 20 unidades, ela é um polissacarídeo.

Os dissacarídeos são glicosídeos nos quais a aglicona é uma unidade monossacarídica. Um composto que contém três unidades monossacarídicas é um trissacarídeo. Estruturas que contêm entre 4 e 10 unidades glicosil, lineares ou ramificadas, são tetra, penta, hexa, hepta, octa, nona, decassacarídeos e assim sucessivamente. São poucos os

oligossacarídeos de ocorrência natural. A maioria é produzida por hidrólise de polissacarídeos em unidades menores. Como as ligações glicosídicas fazem parte da estrutura acetal, elas sofrem hidrólise ácida em meio ácido e temperatura elevada.

### 3.2.1 Maltose

A maltose (Figura 3.28) é um exemplo de dissacarídeo. A extremidade redutora (à direita de onde costuma ser escrita) tem um grupo aldeído potencialmente livre e, em solução, estará em equilíbrio com formas em anel de seis membros alfa e beta, como já foi descrito para os monossacarídeos. Uma vez que O-4 está bloqueada pela ligação da segunda unidade glicopiranosil, um anel furanosídico não pode formar-se. A maltose é um açúcar redutor, por ter seu grupo aldeído livre para reagir com oxidantes e, de fato, sofrer quase todas as reações contanto que esteja presente como uma aldose livre.

A maltose é produzida pela hidrólise do amido com a enzima  $\beta$ -amilase (ver Seção 3.3.6.9). Na natureza, ela é encontrada raramente e apenas em plantas, sendo resultado da hidrólise parcial do amido. A maltose é produzida durante a malteação dos grãos, em particular da cevada, e, comercialmente, pela hidrólise do amido, catalisada por enzimas específicas, usando a  $\beta$ -amilase de espécies de *Bacillus*, embora a  $\beta$ -amilase de sementes de cevada, soja e batata doce tam-

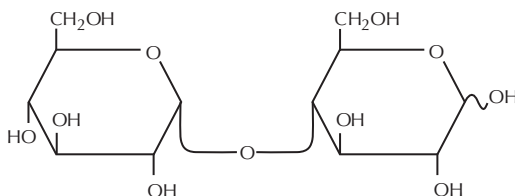


FIGURA 3.28 Maltose.

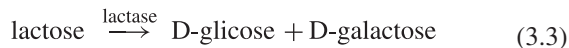
bém possa ser usada. A maltose é muito pouco usada como adoçante brando para alimentos. Essa substância é reduzida a alditol maltitol, o qual é usado em chocolates sem açúcar.

### 3.2.2 Lactose

O dissacarídeo lactose (Figura 3.29) é encontrado no leite, sendo, principalmente, livre, mas, em pequena quantidade, como um componente de oligossacarídeos superiores. A concentração de lactose no leite varia conforme a espécie de mamífero, de 2,0 a 8,5%. Os leites de vaca e de cabra contêm 4,5-4,8%, o leite humano, cerca de 7%. A lactose é fonte primária de carboidratos para o desenvolvimento de mamíferos. Em humanos, a lactose constitui 40% da energia consumida durante a fase de amamentação. Para utilização da energia da lactose é necessária, primeiro, a hidrólise até os constituintes monossacarídicos, D-glicose e D-galactose, isso porque somente os monossacarídeos são absorvidos no intestino delgado. O leite também contém 0,3-0,6% de oligossacarídeos que contêm lactose, muitos dos quais são importantes fontes de energia para o crescimento de diversas espécies de *Lactobacillus bifidus*, os quais são microrganismos predominantes da flora intestinal de crianças em fase de amamentação.

A lactose é ingerida por meio do leite e de outros produtos lácteos não fermentados, como o sorvete. Os produtos lácteos fermentados, como a maioria dos iogurtes e queijos, contêm menos lactose, pois, durante a fermentação, parte dela é convertida em ácido láctico. A lactose estimula a absorção intestinal e a retenção de cálcio, não sendo digerida até atingir o intestino delgado, onde está presente a enzima lactase. Esta (uma β-galactosidase) é uma enzima ligada à membrana, localizada nas microvilosidades das células

epiteliais do intestino delgado. Ela catalisa a hidrólise da lactose em seus monossacarídeos constituintes, D-glicose e D-galactose, as quais são rapidamente absorvidas, entrando na corrente sanguínea.



Se, por alguma razão, a lactose ingerida for hidrolisada apenas parcialmente, ou seja, não for digerida por completo, ou, ainda, se não houver hidrólise, o indivíduo em particular estará diante de uma síndrome clínica chamada intolerância à lactose. No caso de uma deficiência de lactase, parte da lactose persistirá no lúmen do intestino delgado. A presença de lactose tende a atrair fluidos para o lúmen por osmose. Esse fluido produz distensão abdominal e cólicas. Do intestino delgado, a lactose passa para o intestino grosso (colo), onde passa por uma fermentação bacteriana a ácido láctico (presente como ânion lactato) (Figura 3.30) e outros ácidos de cadeia curta. O aumento da concentração dessas moléculas, ou seja, o aumento da pressão osmótica, resulta em aumento da retenção de líquidos. Além disso, os produtos ácidos da fermentação abaixam o pH e irritam a superfície do colo, acarretando no aumento da movimentação do conteúdo intestinal. Os produtos gasosos da fermentação causam inchaço e cólicas.

A intolerância à lactose não costuma ser observada em crianças antes de cerca de seis anos de idade. Nesse ponto, a incidência de indivíduos com intolerância à lactose começa a crescer, aumentando durante a vida, com maior incidência em idosos. Tanto a incidência como o grau de intolerância à lactose variam entre os grupos étnicos, indicando que a presença ou a ausência de lactase está relacionada à genética.

Existem três maneiras de superação dos efeitos da deficiência de lactase. Uma é a remoção da lactose por fermen-

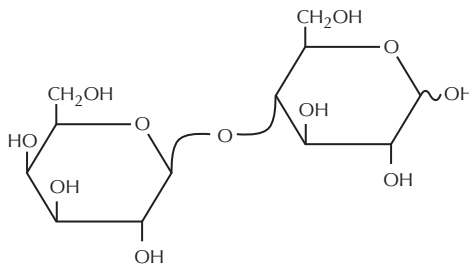


FIGURA 3.29 Lactose.

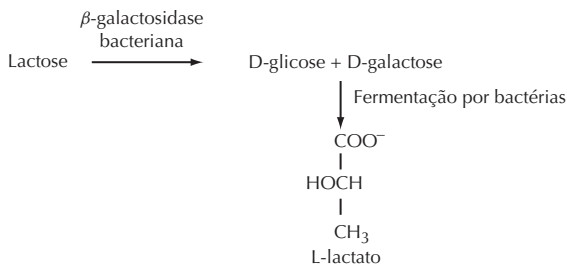


FIGURA 3.30 Destino da lactose no intestino grosso de indivíduos com deficiência de lactase.

tação, como no iogurte e em outros produtos fermentados. Outra é a produção de leite com baixo teor de lactose, pela adição de lactase. No entanto, ambos os produtos da hidrólise, D-glicose e D-galactose, são mais doces do que a lactose, e, com cerca de 80% de hidrólise, a mudança de sabor começa a ficar evidente. Sendo assim, a maioria dos leites tem o seu teor de lactose reduzido até o mais próximo possível de 70%, limite estabelecido pelo governo. A terceira maneira é o consumo de  $\beta$ -galactosidase junto a produtos lácteos.

### 3.2.3 Sacarose [40,46]

Quando a quantidade total de sacarose, usualmente chamada de açúcar ou açúcar de mesa, usada nos Estados Unidos, é dividida pelo total da população, calcula-se que a média diária de utilização por pessoa seja cerca de 160 g; mas a sacarose também é muito utilizada em fermentações e rações. Assim, a média de consumo diário por indivíduo em alimentos e bebidas é muito menor, sendo estimada em cerca de 55 g (20 kg ou 43 lb/ano). A sacarose é composta por uma unidade  $\alpha$ -D-glicopiranosil e uma unidade  $\beta$ -D-frutofuranosil unidas “cabeça a cabeça” (extremidade redutora com extremidade redutora), em vez da ligação usual “cabeça-cauda” (Figura 3.31). Pelo fato de não ter uma extremidade redutora, ela é classificada como açúcar não redutor.

Existem duas principais fontes de sacarose comercial, a cana de açúcar e a beterraba açucareira. Nesta também se encontra (1) um trissacarídeo, a rafinose, a qual possui uma uni-

dade D-galactopiranosil ligada à sacarose e (2) um tetrassacarídeo, a estaquiose, a qual contém outra unidade D-galactosil (Figura 3.32). Tais oligossacarídeos, também encontrados em feijões, não são digeríveis. Esses e outros carboidratos que não são completamente hidrolisados em monossacarídeos pelas enzimas do intestino, não são absorvidos ao passarem pelo colo. Nesse ponto, eles são metabolizados por microrganismos, produzindo lactato e gases. Diarreia, inchaço e flatulência são decorrentes desse processo.

A sacarose tem uma rotação óptica específica de  $+66,5^\circ$ . A mistura equimolar de D-glicose e D-frutose, produzida pela hidrólise da ligação glicosídica que une os dois monossacarídeos, tem uma rotação óptica específica de  $-33,3^\circ$ . Os primeiros pesquisadores a relatarem esse processo o chamaram de inversão e a seu produto, de açúcar invertido.

A sacarose e muitos outros carboidratos de baixa massa molecular (p. ex., monossacarídeos, alditóis, dissacarídeos e outros oligossacarídeos de baixa massa molecular), por causa de sua grande hidrofiliidade e solubilidade, podem produzir soluções bem concentradas com alta osmolalidade. Essas soluções, como o mel, não necessitam de conservantes, podendo ser usadas não somente como adoçantes (ainda que nem todos os xaropes de carboidratos precisem ter muita doçura), mas também como conservantes e umectantes.

Parte da água de qualquer solução de carboidrato não é congelável. Quando a água congelável cristaliza, ou seja, forma gelo, a concentração de soluto na fase líquida remanescente aumenta e o ponto de congelamento diminui. Há um

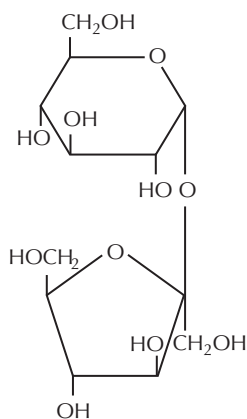


FIGURA 3.31 Sacarose.

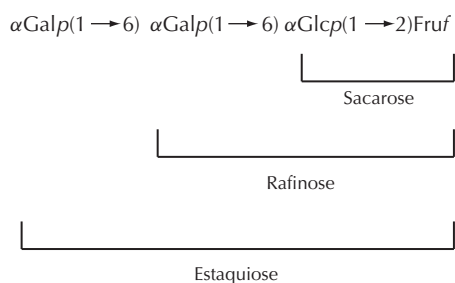


FIGURA 3.32 Sacarose, rafinose e estaquiose (para a explicação da designação das estruturas, ver Seção 3.31).

aumento consequente de viscosidade da solução remanescente. Finalmente, a fase líquida se solidifica como um gelo, no qual a mobilidade de todas as moléculas se torna restrita e as reações dependentes de difusão se tornam muito lentas (ver Capítulo 2) e, devido a essa restrição de mobilidade, as moléculas de água tornam-se não congeláveis, ou seja, não formam cristais. Desse modo, os carboidratos funcionam como crioprotetores, protegendo contra a desidratação que destrói a estrutura e a textura causada pelo congelamento.

A sacarose do trato intestinal humano catalisa a hidrólise da sacarose em D-glicose e D-frutose, fazendo da sacarose um dos três carboidratos que o homem pode digerir e utilizar como energia, sendo os outros dois a lactose e o amido. Os monossacarídeos (D-glicose e D-frutose, os mais significativos para a dieta humana) não necessitam de transformação antes da absorção.

### 3.2.4 Ciclodextrinas [48,56]

As ciclodextrinas, formalmente conhecidas como dextrinas de Schardinger e cicloamiloses, estão compreendidas na família dos oligossacarídeos cíclicos, sendo compostas por unidades de  $\alpha$ -D-glicopiranosil unidas por ligações 1 $\rightarrow$ 4 (Figura 3.33). Essas estruturas cíclicas são formadas a partir de polímeros de amido solúvel, parcialmente hidrolisado (Seção 3.3.6.9) pela ação da enzima ciclodextrina glicosil-transferase (CGTase), que catalisa uma ciclização intramolecular de cadeias glicosil. As ciclodextrinas consistem de

seis, sete ou oito unidades glicosil; sendo referidas como  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ -ciclodextrinas, respectivamente. Em esquemas de produção comercial, elas podem ser isoladas por cristalização seletiva (seguindo o tratamento do caldo de reação com gli-coamilase) ou precipitação diferencial envolvendo a adição de agente complexante (tipicamente um solvente orgânico). Ainda que  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -ciclodextrinas sejam todas permitidas para uso em alimentos (são consideradas GRAS), apenas a  $\beta$ -ciclodextrina é utilizada em um grau apreciável, devido a seu baixo custo (em relação às outras duas) e suas funções já conhecidas.

As ciclodextrinas possuem uma forma de funil truncado com o núcleo ou a cavidade hidrofóbica e a superfície externa hidrofílica (Figura 3.34). A solubilidade das ciclodextrinas em água, que é atribuída à presença de grupos hidroxila em sua superfície molecular externa, é diferente entre os tipos  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ - (Tabela 3.4). A  $\gamma$ -ciclodextrina é a mais hidrossolúvel, seguida pela  $\alpha$ -ciclodextrina, enquanto o tipo  $\beta$ -, devido a uma extensa faixa de ligações hidrogênio intramoleculares abrangendo a totalidade do perímetro molecular externo, possui a menor solubilidade em água. Em contrapartida, a cavidade interna possui um ambiente hidrofóbico para a formação de complexos de inclusão com moléculas hóspedes não polares, por meio de associações hidrofóbicas e outras não covalentes. O tamanho da cavidade interna (Tabela 3.4) aumenta com o aumento do número de unidades glicosil da ciclodextrina ( $\gamma > \beta > \alpha$ ). A capacidade de formar complexos é a propriedade mais significativa das ciclo-

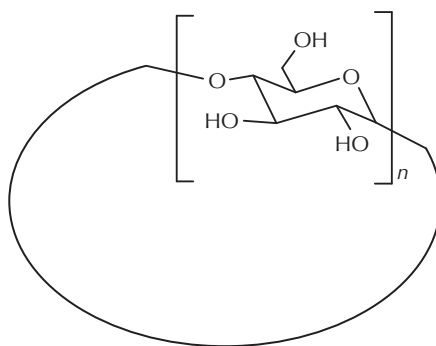


FIGURA 3.33 Estruturas químicas generalizadas de  $\alpha$ -(n=6),  $\beta$ -(n=7) e  $\gamma$ -(n=8) ciclodextrinas.

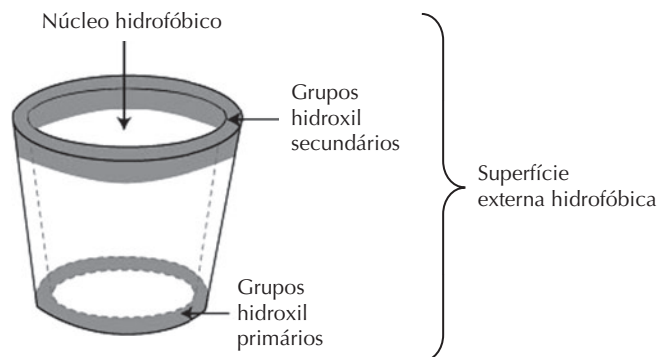


FIGURA 3.34 Representação da forma geométrica idealizada das ciclodextrinas.

**TABELA 3.4** Características químicas de  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -ciclodextrinas

Característica	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Número de unidades glicosil	6	7	8
Massa molecular	972	1.135	1.297
Solubilidade (g/100 mL a 25°C)	14,5	1,9	23,2
Diâmetro da cavidade (Å)	4,7–5,3	6,0–6,5	7,5–8,3

dextrinas, sendo a característica que direciona quase todas as suas aplicações em alimentos e na indústria. Em sistemas alimentícios, elas podem ser usadas para complexar aromas, lipídeos e compostos de cor, com uma série de propósitos. As ciclodextrinas podem ser usadas para complexar constituintes indesejáveis (mascarar compostos de sabor e odor indesejável e sabor amargo, e remoção de colesterol e ácidos graxos livres), para estabilizar contra a oxidação química (p. ex., proteção de compostos de aroma, fixação de compostos fenólicos precursores de escurecimento enzimático), aumentar a solubilidade de compostos de aroma lipofílicos e melhorar a estabilidade física dos ingredientes de alimentos (encapsulação de voláteis, liberação controlada de sabores).

### 3.3 POLISSACARÍDEOS [54,65]

#### 3.3.1 Estrutura química e propriedades dos polissacarídeos

Os polissacarídeos são polímeros de monossacarídeos. Assim como os oligossacarídeos, eles são compostos de unidades glicosil em arranjos lineares, porém a maioria deles apresenta muito mais do que as 10 ou 20 unidades glicosil, que são o limite dos oligossacarídeos. O número de unidades de monossacarídeos de um polissacarídeo, denominado como grau de polimerização (DP – do inglês *degree of polymerization*), é variável. São poucos os polissacarídeos que possuem um DP menor do que 100; a maioria apresenta DP de cerca de 200-3.000. Os maiores, como a celulose, possuem DP de 7.000-15.000. No amido, a amilopectina é ainda maior, tendo uma massa molecular média de  $10^7$  (DP > 60.000). Estima-se que mais de 90% da massa de carboidratos da natureza seja encontrada na forma de polissacarídeos. O termo científico geral para polissacarídeos é glicanos.

Se todas as unidades glicosídicas forem do mesmo tipo, elas serão homogêneas quanto à unidade monomérica, sendo denominadas de homoglicanos. Exemplos deste são a celulose (Seção 3.3.7), a amilose do amido (Seção 3.3.6.1), que é linear, e a amilopectina (Seção 3.3.6.2), que é ramificada. Todos os três são compostos somente por unidades D-glicopiranosil.

Quando o polissacarídeo é composto por duas ou mais unidades monossacarídicas diferentes, ele é um heteroglicano. Um polissacarídeo que possui duas unidades de monossacarídeo diferentes é um di-heteroglicano; um polissacarídeo que contém três unidades diferentes de monossacarídeos é um tri-heteroglicano e assim sucessivamente. Os di-heteroglicanos são, em geral, polímeros lineares de blocos de unidades similares que se alternam ao longo da cadeia, ou

consistem de uma cadeia linear de um tipo de unidade glicosil, com uma segunda unidade presente como ramificação, apresentando uma unidade simples. Um exemplo do primeiro tipo é o alginato (Seção 3.3.11) e do segundo, a goma guar e a goma locusta (Seção 3.3.8).

Na nomenclatura abreviada dos oligo e polissacarídeos, as unidades glicosil são designadas pelas três primeiras letras de seus nomes, com a primeira letra maiúscula, exceto para a glicose, que é Glc. Se a unidade monossacarídica for de um D-açúcar, o D será omitido; somente L-açúcares são então designados, por exemplo, L-ara para L-arabinose. O tamanho do anel é designado em itálico, *p* para piranose e *f* para furanose. A configuração anomérica é designada com  $\alpha$  ou  $\beta$ , o que for apropriado, por exemplo, uma unidade  $\alpha$ -D-glicopiranosil é indicada como  $\alpha$ -Glc<sub>p</sub>. Os ácidos urônicos são designados com a letra maiúscula A, por exemplo, um ácido L-gulopiranosilurônico (ver Seção 3.3.11) é indicado como LGul<sub>p</sub>A. A posição das ligações pode ser designada por 1→3 ou 1,3, sendo que a última é a designação mais usada por bioquímicos e a primeira por químicos de carboidratos. Utilizando-se a nomenclatura abreviada, a estrutura da lactose é representada como  $\beta$ -Gal<sub>p</sub>(1→4)Glc ou  $\beta$ -Gal<sub>p</sub>1,4Glc e a da maltose como  $\alpha$ -Glc<sub>p</sub>(1→4)Glc ou  $\alpha$ -Glc<sub>p</sub>1,4Glc. Observe que as extremidades redutoras não podem ser designadas por  $\alpha$  ou  $\beta$ , ou como sendo um anel piranosídico ou furanosídico (exceto no caso de produtos cristalinos), pois o anel pode abrir e fechar; ou seja, em soluções de lactose e maltose e de outros oligo e polissacarídeos, a extremidade redutora ocorrerá como uma mistura de formas de anéis  $\alpha$  e  $\beta$  piranosídicos e, também, na forma acíclica, com conversão rápida entre elas (ver Figura 3.12).

#### 3.3.2 Solubilidade de polissacarídeos

A maioria dos polissacarídeos contém unidades glicosil que, em média, possuem três grupos hidroxila. Cada um desses grupos tem a possibilidade de formar ligações de hidrogênio com uma ou mais moléculas de água. Além disso, o átomo de oxigênio do anel e o átomo de oxigênio que liga um anel de açúcar ao outro pode formar ligações de hidrogênio com a água. Como cada unidade de açúcar da cadeia tem a capacidade de reter moléculas de água, os glicanos possuem uma forte afinidade com a água e a maioria se hidrata facilmente quando ela está disponível. Em sistemas aquosos, as partículas de polissacarídeos podem captar moléculas de água, inchar e, geralmente, passar por dissolução parcial ou completa.

Os polissacarídeos, assim como os carboidratos de baixa massa molecular, modificam e controlam a mobilidade da

água em sistemas alimentícios, sendo que a água desempenha um papel importante, influenciando as propriedades físicas e funcionais dos polissacarídeos. Os polissacarídeos e a água, juntos, controlam muitas propriedades funcionais dos alimentos, incluindo a textura.

A água de hidratação, que é naturalmente unida às moléculas de polissacarídeo por ligações de hidrogênio, costuma ser descrita como água não congelável, ou seja, a água cuja estrutura foi suficientemente modificada pela presença da molécula de polímero que não congelará. Essa água também tem sido chamada de água que dá plasticidade. As moléculas que a compõem não são ligadas energeticamente, no sentido químico. Ainda que seus movimentos estejam retardados, elas podem trocar-se de maneira livre e rápida com outras moléculas de água. A água de hidratação compõe apenas uma pequena parte do total de água de géis e tecidos frescos de alimentos. A água que excede à de hidratação é retida em capilares de diversos tamanhos, no gel ou tecido.

Os polissacarídeos são “crioestabilizadores”, mais do que crioprotetores. Eles não aumentam a osmolalidade nem diminuem o ponto de congelamento da água significativamente, isso porque eles são moléculas grandes e de elevada massa molecular, e a pressão osmótica e a depressão do ponto de congelamento são propriedades coligativas. Quando uma solução de polissacarídeo é congelada, forma-se um sistema de duas fases, de água cristalina (gelo) e um vítreo consistindo de, talvez, 70% de moléculas de polissacarídeo e 30% de água não congelável. Como no caso das soluções de carboidratos de baixa massa molecular, a água não congelada faz parte de uma solução muito concentrada, na qual a mobilidade das moléculas de água é restrita pela viscosidade extremamente alta. Enquanto alguns polissacarídeos proporcionam “crioestabilização”, produzindo essa matriz congelada-concentrada que limita intensamente a mobilidade molecular, outras proporcionam crioestabilização, restringindo o crescimento de cristais de gelo, por adsorção ao núcleo ou aos sítios de crescimento do cristal. Na natureza, alguns polissacarídeos são “nucleadores” de gelo.

Dessa forma, tanto os carboidratos de baixa como os de alta massa molecular costumam ser protetores efetivos de alimentos estocados em temperaturas de congelamento (em geral, a  $-18^{\circ}\text{C}$ ), das trocas destrutivas de estrutura e textura, apresentando diferentes graus de efetividade. A melhor qualidade do produto e a estabilidade durante a estocagem são resultado do controle da quantidade (particularmente no caso dos carboidratos de baixa massa molecular) e do estado estrutural (em particular no caso dos carboidratos poliméricos) da matriz congelada-concentrada amorfa que circunda os cristais de gelo.

A maioria, se não todos os polissacarídeos, exceto os que têm forma arbustiva, com estruturas de ramificações sobre ramificações, existe em algum tipo de forma helicoidal. Alguns homoglicanos lineares, como a celulose (ver Seção 3.3.7), possuem estruturas planas em forma de fitas. Cada uma das cadeias lineares uniformes se liga por pontes de hidrogênio à outra e assim sucessivamente, formando zonas cristalinas separadas por zonas amorfas (Figura 3.35). A cristalinidade das cadeias lineares confere às fibras de ce-

lulose, assim como às fibras de madeira e de algodão, sua grande força, sua insolubilidade e sua resistência à ruptura; essa última ocorre porque as regiões cristalinas são quase inacessíveis à penetração de enzimas. Esses polissacarídeos com elevado grau de orientação e cristalinidade são exceções. A maioria deles não é tão cristalina, hidratam-se com facilidade e se dissolvem em água.

Os di-heteroglicanos não ramificados, que contêm blocos não uniformes de unidades glicosil, e, ainda, a maioria dos polissacarídeos ramificados não podem formar micelas, pois suas cadeias não podem empacotar-se intimamente no comprimento necessário para que se formem ligações intermoleculares fortes e, então, zonas cristalinas consideráveis. Dessa forma, essas cadeias têm o seu grau de solubilidade aumentado à medida que são menos hábeis em se aproximar. Em geral, os polissacarídeos se tornam mais solúveis em proporção ao grau de irregularidade das cadeias moleculares, o que é outra forma de dizer que, quanto maior for a dificuldade de aproximação das moléculas, maior será solubilidade.

Polissacarídeos solúveis em água e polissacarídeos modificados, usados em alimentos ou em outras aplicações industriais, são conhecidos como gomas ou hidrocoloides. Essas gomas são comercializadas sob a forma de pó com partículas de tamanho variado.

### 3.3.3 Viscosidade e estabilidade de soluções de polissacarídeos [12,20]

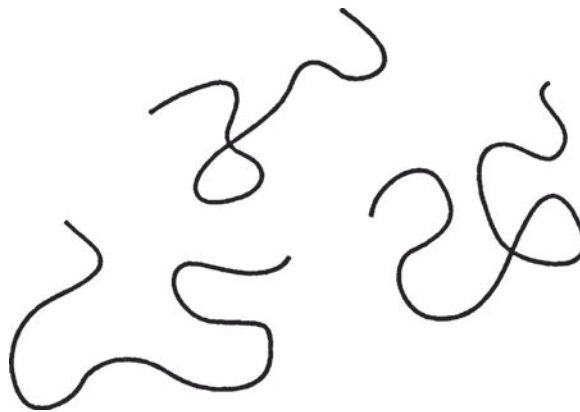
Os polissacarídeos (gomas, hidrocoloides) são utilizados em alimentos, principalmente para espessar e/ou gelificar soluções aquosas e, ainda, para modificar e/ou controlar as propriedades de fluxo e a textura de produtos líquidos e as propriedades de deformação de produtos semissólidos. Eles costumam ser usados em produtos alimentícios em concentrações de 0,25-0,50%, indicando sua grande capacidade de produzir viscosidade e de formar géis.

A viscosidade da solução de um polímero é função do tamanho e da forma de suas moléculas e da conformação que venham a adotar no solvente. Em alimentos e bebidas, o solvente é uma solução aquosa de outros solutos. A forma das moléculas dos polissacarídeos em solução é função das rotações em torno das ligações das uniões glicosídicas. Quanto maior for a liberdade interna em cada ligação glicosídica, maior o número de conformações disponíveis para cada segmento. A flexibilidade da cadeia proporciona um forte estado entrópico, o qual costuma superar considerações energéticas, induzindo a cadeia a adotar, em solução, formas desordenadas ou helicoidais aleatórias. Entretanto, a maioria dos polissacarídeos exibe desvios do estado estritamente helicoidal, sendo que a natureza específica das hélices é função da composição e das ligações dos monossacarídeos.

O movimento de polímeros lineares em solução aumenta o espaço ocupado. Quando eles colidem entre si, criam fricção, consomem energia e, desse modo, produzem viscosidade. Os polímeros lineares produzem soluções altamente viscosas, ainda que em baixas concentrações. A viscosidade depende, ao mesmo tempo, do DP (massa molecular), bem



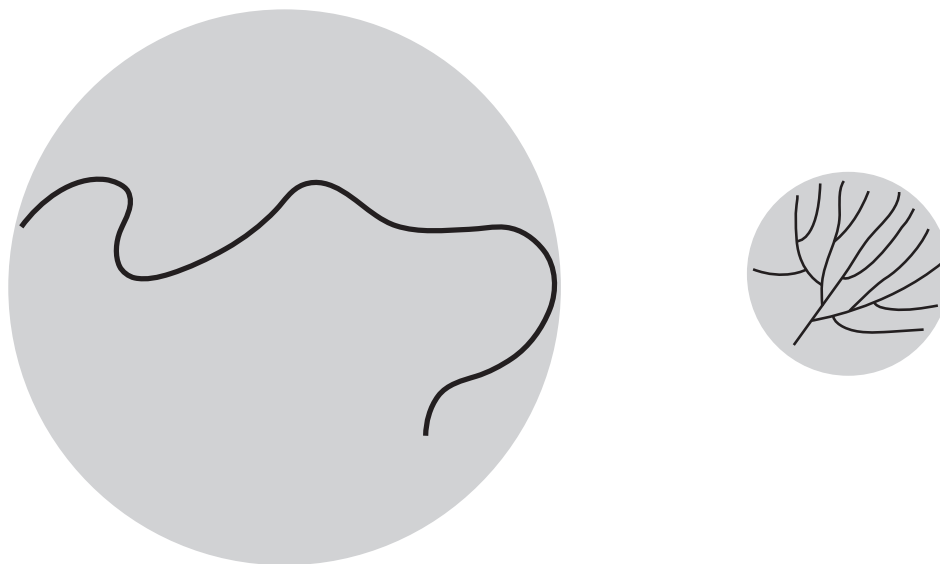
**FIGURA 3.35** Regiões cristalinas nas quais as cadeias encontram-se paralelas e ordenadas, separadas por regiões amorfas.



**FIGURA 3.36** Moléculas de polissacarídeos enroladas aleatoriamente.

como da forma e da flexibilidade da cadeia polimérica solvatada. Com o tempo, as moléculas mais estendidas e/ou mais rígidas produzem aumento de viscosidade. Em relação ao DP, a carboximetilcelulose (CMC; ver Seção 3.3.7.2) e seus produtos derivados podem ter soluções viscosas a uma concentração de 2%, que pode variar de <5 até 100.000 mPa · S.

Um polissacarídeo altamente ramificado pode ocupar muito menos espaço do que um polissacarídeo linear com mesma massa molecular (Figura 3.37). Como resultado, as moléculas altamente ramificadas colidirão com menos frequência e produzirão uma viscosidade muito menor que a de moléculas lineares de mesmo DP. Isso também implica que



**FIGURA 3.37** Volumes relativos ocupados por um polissacarídeo linear e um polissacarídeo altamente ramificado, de mesma massa molecular.

polissacarídeos bastante ramificados devem ser muito maiores que polissacarídeos lineares para produzirem a mesma viscosidade, na mesma concentração.

Do mesmo modo, os polissacarídeos de cadeias lineares exibem apenas um tipo de carga iônica (quase sempre uma carga negativa resultante dos grupos ionizados carboxila e meio-éster) que os conduz a assumir uma configuração estendida devido à repulsão das cargas de mesmo sinal, aumentando o comprimento da cadeia e, então, aumentando o espaço ocupado pelo polímero. Desse modo, esses polímeros tendem a produzir soluções de alta viscosidade.

Os glicanos não ramificados, com estruturas de unidades repetidas, formam dispersões aquosas instáveis que precipitam ou gelificam rapidamente. Isso ocorre com segmentos de moléculas longas que colidem e formam ligações intermoleculares que excedem a distância de algumas unidades. Então, os alinhamentos iniciais curtos se estendem em forma de zíper de modo a aumentar a força das associações intermoleculares. Outros segmentos de outras cadeias, que colidem com esse núcleo organizado, ligam-se a ele, aumentando o tamanho da fase ordenada e cristalina. As moléculas lineares continuam a se ligar de modo a formar uma micela que pode atingir um tamanho no qual as forças gravitacionais causam precipitação. Por exemplo, a amilose, quando dissolvida em água aquecida e então resfriada abaixo de 65°C, sofre agregação molecular e precipita, um processo chamado retrogradação. Durante o resfriamento do pão e de outros produtos de panificação, as moléculas de amilose se associam para gerar firmeza. Em tempos longos de estocagem, as ramificações da amilopectina associam-se (e podem produzir cristalização parcial), produzindo endurecimento (Seção 3.3.6.7).

Em geral, as moléculas de homoglicanos neutros, não ramificados, possuem a tendência inerente de se associar e cristalizar parcialmente. Entretanto, há prevenção da associação, resultando em soluções estáveis, quando os glicanos

lineares são derivados, ou caso ocorra derivação natural, assim como na goma guar (Seção 3.3.8), que possui unidades glicosil simples ao longo de uma cadeia central.

Soluções estáveis também são formadas, isso em cadeias lineares que contêm grupos carregados, de modo que as repulsões de Coulomb previnam a aproximação de um segmento ao outro. Como já foi mencionado, a repulsão de cargas pode causar uma extensão das cadeias, proporcionando alta viscosidade. As soluções estáveis de alta viscosidade são vistas com alginato de sódio (Seção 3.3.11), em que cada unidade glicosil é uma unidade de ácido urônico que contém um grupo carboxílico na forma de sal, e na goma xantana (Seção 3.3.9), em que uma das cinco unidades glicosil é um ácido urônico e outra, um grupo carboxilado de um acetal cíclico de ácido pirúvico, presentes com uma frequência de cerca de uma para cada 10 unidades monossacarídicas. Porém, se o pH de uma solução de alginato for reduzido a três, no qual a ionização dos grupos ácidos carboxílicos está reprimida em razão dos valores de  $pK_a$  dos monômeros constituintes, 3,38 e 3,65, as moléculas menos iônicas resultantes podem se associar e precipitar ou formar um gel, como se espera de glicanos não carregados e não ramificados.

As carragenanas são misturas de cadeias lineares com estruturas não uniformes que possuem uma carga negativa decorrente dos numerosos grupos semiéster sulfato ionizados ao longo da cadeia (Seção 3.3.10). Essas moléculas não precipitam a baixo pH, pois os grupos sulfatos permanecem ionizados em praticamente todos os valores de pH.

Soluções de gomas são dispersões de moléculas hidratadas e/ou agregados de moléculas hidratadas. Seu comportamento de fluxo é determinado por tamanho, forma, suscetibilidade à deformação (flexibilidade), bem como por presença e dimensão das cargas das moléculas hidratadas e/ou dos agregados. Existem dois tipos de fluxos exibidos por soluções de polissacarídeos: o pseudoplástico (mais comum)



e o tixotrópico; ambos são caracterizados pela capacidade espessante de diminuir com o aumento das forças de cisalhamento (*shear thinning*).

Em fluxos pseudoplásticos, o aumento da taxa de cisalhamento resulta em um fluxo mais rápido, ou seja, quanto maior a força aplicada menor a viscosidade. A força aplicada pode ser a de verter, mastigar, deglutir, bombear, misturar ou qualquer outra que induza ao cisalhamento. A mudança de viscosidade é independente do tempo, ou seja, a taxa de fluxo varia instantaneamente com a mudança da taxa de cisalhamento.

Em geral, gomas de alta massa molecular formam soluções pseudoplásticas. Com certeza, por serem mais rígidas, as moléculas lineares produzem um fluxo mais pseudoplástico.

Soluções de gomas menos pseudoplásticas são referidas como de fluxo longo;\* essas soluções geralmente são percebidas como “limosas” ou viscosas. As soluções mais pseudoplásticas são descritas como de fluxo curto, sendo, no geral, percebidas como não viscosas. Na ciência de alimentos, materiais viscosos são aqueles que são espessos, que aderem à boca e são difíceis de engolir. A limosidade é inversamente relacionada à pseudoplasticidade, ou seja, para ser percebida como não limosa, deve-se produzir uma perda de viscosidade acentuada nas forças de cisalhamento baixas de mastigação e de deglutição.

O fluxo tixotrópico é um segundo tipo de fluxo dependente das forças de cisalhamento. Nesse caso, a redução de viscosidade, que resulta do aumento da taxa de fluxo, não ocorre instantaneamente. A viscosidade de soluções tixotrópicas diminui sob forças de cisalhamento constantes, da uma maneira dependente de tempo, retomando a viscosidade original após ter cessado a força, mas, mesmo assim, somente após um intervalo de tempo bastante definido e mensurável. Esse comportamento se deve à produção de uma transição gel→solução→gel. Em outras palavras, uma solução tixotrópica em repouso é um gel fraco (que pode ser vertido) (Seção 3.3.4).

Para a maioria das soluções de gomas, o aumento de temperatura resulta na diminuição da viscosidade. A perda da viscosidade em função do aumento de temperatura é, muitas vezes, uma propriedade importante, pois significa que mais sólidos podem ser colocados em solução, em temperaturas mais altas; em seguida, a solução pode ser resfriada para que ocorra o espessamento (a goma xantana é uma exceção, pois a viscosidade de suas soluções é praticamente constante em temperaturas entre 0°C e 100°C; ver Seção 3.3.9).

\* Ocorre “fluxo curto” em soluções viscosas, cuja viscosidade depende da força de cisalhamento, principalmente pseudoplásticas, e fluxo longo, em soluções viscosas cuja viscosidade independe ou varia pouco em função da força de cisalhamento. Esses termos foram aplicados muito antes da existência de instrumentos para a determinação e a medição de fenômenos reológicos. As interpretações foram obtidas pela observação do comportamento das soluções, conforme descrito a seguir. Quando uma goma ou uma solução verte de uma pipeta ou de um funil, os que não são dependentes da força de cisalhamento formam longos jorros, enquanto os que são dependentes formam gotas. Isso ocorre porque quanto mais fluido existe no orifício, maior será o peso do jorro. Consequentemente, o fluxo torna-se cada vez mais rápido, causando a redução da viscosidade em função do cisalhamento, a ponto do jorro romper-se em gotas.

### 3.3.4 Géis [12,13,26]

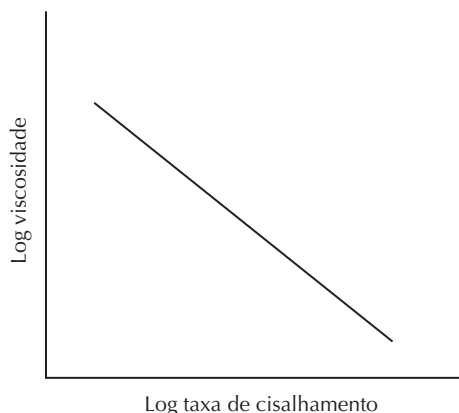
Um gel é uma rede tridimensional contínua de moléculas ou partículas conectadas (como cristais, gotículas de emulsões ou agregados moleculares/fibrilas) que retém um grande volume de uma fase líquida contínua, de modo semelhante a uma esponja. Em muitos produtos alimentícios, a rede do gel é constituída por um polímero de moléculas ou por fibrilas constituídas por polímeros de moléculas unidas em zonas de associação por ligação iônica, associação hidrofóbica (forças de van der Waals), ligações iônicas cruzadas, entrelaçamento ou ligações covalentes, sendo que a fase líquida é uma solução aquosa com solutos de baixo peso molecular e porções das cadeias dos polímeros.

Os géis possuem algumas características dos sólidos e dos líquidos. Quando as moléculas do polímero, ou as fibrilas formadas a partir delas, interagem ao longo de porções de suas cadeias, formando zonas de associação e, desse modo, uma rede tridimensional (Figura 3.39), uma solução fluida se altera, tornando-se um material que mantém sua forma (parcial ou inteiramente). A estrutura da rede tridimensional apresenta resistência suficiente para se comportar de forma similar a um sólido elástico, quando submetida a uma força. Entretanto, a fase líquida contínua, na qual as moléculas são completamente móveis, torna o gel menos rígido do que um sólido comum, levando-o a comportar-se, em certos aspectos, como um líquido viscoso. Dessa forma, os géis são semissólidos viscoelásticos, ou seja, o comportamento dos géis em resposta a uma força aplicada é, em parte, o comportamento de um sólido elástico e, em parte, o de um líquido viscoso.

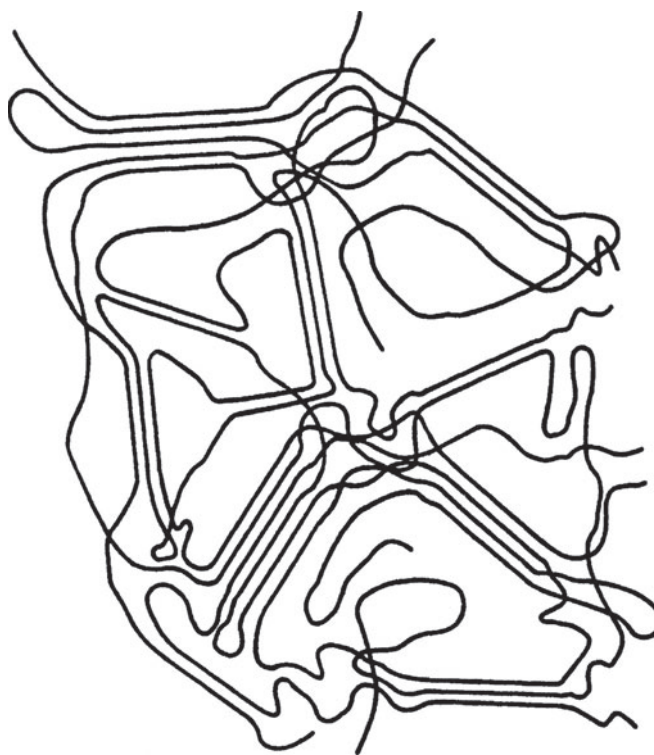
Ainda que os materiais do tipo gel ou os bálsamos possam ser formados por altas concentrações de partículas (como no caso da massa de tomate), para formar um gel a partir de moléculas de goma/hidrocoloides em solução, as moléculas dos polímeros ou os agregados de moléculas devem sair parcialmente da solução, nas regiões de zonas de associação, para se ligarem e formar uma estrutura de gel em rede tridimensional. Em geral, se as zonas de associação crescem após a formação do gel, a rede se torna mais compacta e a estrutura se contrai, ocorrendo sinerese (o surgimento de gotículas de líquido na superfície do gel é denominado sinerese).

Embora os géis de polissacarídeos não contenham mais de 1% de polímero, ou seja, podem conter até 99% de água, eles podem ser bastante fortes. Exemplos de géis de polissacarídeos são sobremesas gelificadas, musses gelatinosas, pedaços moldados de frutas, anéis de cebola moldados, análogos de carne para rações, geleias e gelatinas, e confeitos em forma de gotas de goma.

A escolha da goma específica para uma determinada aplicação depende da viscosidade ou da força de gel desejada, da reologia desejada, do pH do sistema, das temperaturas de processamento, de interações com outros ingredientes, da textura desejada, do custo e da quantidade necessária para a obtenção das propriedades desejadas. As características funcionais também são consideradas. Isso inclui a capacidade das gomas de funcionar como ligantes, agentes de corpo e



**FIGURA 3.38** Logaritmo da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para um fluido pseudoplástico *shear-thinning*.



**FIGURA 3.39** Representação diagramática do tipo de estrutura em rede tridimensional encontrada em géis. As cadeias paralelas indicam a estrutura ordenada e cristalina de uma zona de junção. Os espaços vazios entre as zonas de junção contêm uma solução aquosa de segmentos de cadeias de polímeros e outros solutos dissolvidos.

espessantes, inibidores de cristalização, agentes de clarificação e de turbidez, elementos de recobrimento (filmes de cobertura), estabilizadores de emulsão, agentes de encapsulação, substitutos de gordura, agentes de floculação, estabilizadores de espuma, estabilizadores de suspensões, agentes de volume, inibidores de sinerese e coadjuvantes de nata batida e, ainda, sua habilidade de influenciar na absorção e na ligação de água (retenção da água e controle de migração). Cada goma tende a ter uma propriedade de mais destaque (às vezes, diversas propriedades singulares), a qual costuma servir de base para a escolha em uma aplicação específica (Tabela 3.5).

### 3.3.5 Hidrólise de polissacarídeos

Os polissacarídeos são relativamente menos estáveis à clivagem hidrolítica que as proteínas, podendo, às vezes, sofrer despolimerização durante processamento e/ou estocagem do alimento.\* Com frequência, as gomas usadas em alimentos são deliberadamente despolimerizadas. Uma das razões pelas quais elas podem ser despolimerizadas é que concentrações relativamente altas podem ser usadas como agentes de corpo (*sensação bucal*), sem que se produza viscosidade indesejada.

\* Por outro lado, os polissacarídeos não sofrem desnaturação.

A hidrólise das ligações glicosídicas, que unem as unidades de monossacarídeos em oligo e polissacarídeos, pode ser catalisada por ácidos ( $H^+$ ) e/ou enzimas. A extensão da despolimerização, a qual redundava em diminuição da viscosidade, é determinada pelo pH (ácido), temperatura, tempo na temperatura, além de pH e estrutura do polissacarídeo. A hidrólise ocorre com mais facilidade durante o processamento térmico de alimentos ácidos em função da temperatura elevada. Os defeitos associados à despolimerização durante o processamento podem ser minimizados pela utilização de mais de um polissacarídeo (goma) na formulação, como compensação à degradação, usando-se o alto grau de viscosidade das gomas, novamente para compensar qualquer despolimerização, ou usando-se uma goma mais estável a ácidos. A despolimerização também pode ser um dos fatores determinantes da vida de prateleira.

Os polissacarídeos estão sujeitos a hidrólises catalisadas por enzimas. A taxa e os produtos finais desse processo são controlados pela especificidade das enzimas, pH, temperatura e tempo. Os polissacarídeos, como os outros carboidratos, estão sujeitos a ataque microbiano, devido a sua suscetibilidade à hidrólise enzimática. Além disso, as gomas muito raramente são fornecidas estéreis, um fato que deve ser considerado quando elas são usadas como ingredientes.

### 3.3.6 Amido [66,68]

As características químicas e físicas e os aspectos nutricionais do amido o destacam dos demais carboidratos. Ele é a reserva alimentar predominante das plantas, fornecendo 70-80% das calorias de consumo humano no mundo. O amido e os hidrolisados de amido constituem a maior parte dos carboidratos digestíveis da dieta humana. Além disso, a quantidade de amido utilizada na preparação de produtos alimentícios – sem contar o que está presente nas farinhas usadas na produção de pães e de outros produtos de panificação, nos grãos usados em cereais matinais e os consumidos em frutos e vegetais – excede muito o uso combinado de todos os outros hidrocolóides de alimentos.

Os amidos comerciais são obtidos a partir de sementes de cereais, principalmente de milho comum, milho ceroso, milho de alto teor de amilose, trigo, arroz, tubérculos e raízes, em especial batata e mandioca. O amido e os amidos modificados apresentam numerosas aplicações, incluindo a promoção de adesão e a função de ligante, turbidez, polvilho, elemento de recobrimento (filmes de cobertura), reforçador de espuma, gelificante, vitrificante, retenção de umidade, estabilizante, texturizante e espessante.

O amido distingue-se entre os carboidratos por ocorrer, na natureza, em partículas características denominadas grânulos. Os grânulos de amido são insolúveis; eles se hidratam muito pouco em água fria. Desse modo, eles podem ser dispersos na água, formando uma suspensão de baixa viscosidade que pode ser facilmente misturada e bombeada, ainda que em concentrações superiores a 35%. A capacidade de aumento de viscosidade (espessante) do amido é obtida ape-

nas quando a suspensão de grânulos é cozida. Aquecendo-se uma suspensão de 5% dos principais grânulos de amidos nativos a 80°C (175 F), sob agitação, obtém-se uma dispersão de alta viscosidade que pode ser chamada de goma. Uma segunda particularidade é que a maioria dos grânulos de amido é composta de uma mistura de dois polímeros: um polissacarídeo linear, chamado amilose, e um polissacarídeo ramificado, chamado amilopectina.

#### 3.3.6.1 Amilose

Embora a amilose seja essencialmente uma cadeia linear de unidades de  $\alpha$ -D-glicopiranosil unidas por ligações (1→4), muitas moléculas de amilose contêm um pequeno número de ramos conectados por ligações  $\alpha$ -D-(1→6), nos pontos de ramificação. É possível que, uma em 180 a 320 unidades, ou 0,3-0,5% das ligações, sejam ramificações. Os ramos, nas moléculas de amilose ramificadas, são muito longos ou muito curtos, sendo que a maioria dos pontos de ramificação é separada por longas distâncias, de modo que as propriedades da amilose são aquelas da molécula linear. As moléculas de amilose apresentam massa molecular média de  $10^6$ .

A posição axial→equatorial de acoplamento da unidade  $\alpha$ -D-glicopiranosil, na cadeia de amilose, confere à molécula uma forma helicoidal ou espiral, voltada para a direita (Figura 3.40). O interior da hélice contém predominância de átomos de hidrogênio e é hidrofóbico/lipofílico, enquanto no exterior da hélice estão posicionados os grupos hidroxila. A vista inferior do eixo da hélice é muito parecida com a vista inferior de uma sequência de moléculas de  $\alpha$ -ciclodextrina (Seção 3.2.4), uma vez que cada volta da hélice contém cerca de seis unidades de  $\alpha$ -D-glicopiranosil unidas por ligações (1→4).

A maioria dos amidos contém cerca de 25% de amilose (Tabela 3.6). Os dois amidos de milho de alta amilose comercialmente disponíveis possuem conteúdo aparente de amilose de mais ou menos 52% e 70-75%.

#### 3.3.6.2 Amilopectina [39]

A amilopectina é uma molécula muito grande e altamente ramificada. Seus pontos de conexão das ramificações constituem entre 4 e 5% do total de ligações, sendo constituída de uma cadeia que contém apenas grupos redutores terminais, nos quais estão ligadas numerosas cadeias ramificadas, sendo que nessas últimas, estão ligadas a várias camadas de cadeias ramificadas. As ramificações das moléculas de amilopectina são agrupadas (Figura 3.41) e apresentam-se como hélices duplas. A massa molecular de  $10^7$  (DP~60.000) até, possivelmente,  $5 \times 10^8$  (DP~3.000.000) faz com que a amilopectina esteja entre as maiores, se não a maior, das moléculas encontradas na natureza.

A amilopectina está presente em todos os amidos. Ela constitui mais ou menos 75% da maioria dos amidos comuns (Tabela 3.6). Alguns amidos são constituídos inteiramente de amilopectina, sendo denominados como cerosos ou amidos de amilopectina. O milho ceroso, primeiro grão reco-

TABELA 3.5 Polissacarídeos solúveis não amiláceos predominantemente usados em alimentos

Goma	Fonte	Classe	Forma geral	Unidades e ligações monoméricas (relações aproximadas)		Grupos substituintes não carboidratos	Solubilidade em água	Características-chave gerais	Principais aplicações em alimentos
Alginas (alginatos) (em geral, alginato de sódio)	Algas marrons	Extrato de alga marinha Ácido (poli)urônico	Linear	Copolímero em bloco das seguintes unidades: →4)-βManpA (1,0) →4)-αLGulpA (0,5–2,5)			Alginato de sódio solúvel	Géis com Ca <sup>2+</sup> Viscoso, soluções não muito pseudoplásticas	Forma géis sem fusão (géis de sobremesas, análogos de frutas outros alimentos moldados) Análogos de carne
Carboximetil celulose (CMC)	Derivada da celulose	Celulose modificada	Linear	→4)-βGlcP-(1→	Grupos hidroxiopropil éster do alginato de propileno glicol (PGA) Carboximetil éteres (DS 0,4–0,8) <sup>a</sup>		Solúvel	Atividade de superfície Soluções estáveis a ácidos e Ca <sup>2+</sup>	O ácido alginico forma géis macios e tixotrópicos sem fusão (tomate gelatinoso, recheios de padaria tipo geleia, cereais matinais recheados com frutas) Estabilização de emulsões em molhos de salada cremosos Espessante em molhos de salada de baixa caloria
Carragenanas	Algas vermelhas	Extratos de algas Galactanos sulfatados	Linear		Sulfato semiéster		Elevada	Soluções claras e estáveis, podem ser tanto pseudoplásticas como tixotrópicas	Retarda o crescimento de cristais de gelo em sorvetes e outras sobremesas congeladas Espessante, auxiliar de suspensão, colóide protetor e melhorador de textura em diversos molhos, caldos e pastas Lubrificante, formador de filme e auxiliar de processamento para produtos extrusados Espessante para <i>chantillys</i> e umectante em tortas em misturas relacionadas Ligante de umidade e retardador de cristalização e/ou simerese em glacês, coberturas de bolo, coberturas em geral, recheios e pudins Espessante de xaropes Auxiliar de suspensão e espessante em pós-secos, misturas de bebidas quentes e geladas Elaboração de caldo de carne em alimentos secos para animais Estabilizante secundário em sorvetes e produtos relacionados Preparação de leite evaporado, fórmulas infantis, nata batida estável a congelamento-descongelamento, sobremesas lácteas e achocolatados Cobertura de carnes Melhora adesão e aumenta a capacidade de retenção de água de emulsões cárneas Melhora a textura e a qualidade de produtos cárneos com gordura reduzida



TABELA 3.5 Continuação

Goma	Fonte	Classe	Forma geral	Unidades e ligações monoméricas (relações aproximadas)	Grupos substituintes não carboidratos	Solubilidade em água	Características-chave gerais	Principais aplicações em alimentos
Goma arábica (goma acácia)	Árvore da acácia	Goma exsudada	Ramificação sobre ramificação, altamente ramificada	Estrutura complexa e variável, contém polipeptídeo		Muito elevada	Emulsificante e estabilizadora de emulsões Compatível com elevadas concentrações de açúcares Muito baixa viscosidade em altas concentrações	Previne cristalização de sacarose em confeitos Emulsifica e distribui componentes lipídicos em confeitos Preparação de aromas em emulsões óleo em água Componente de cobertura de balas recobertas Preparação de aromas em pó
Inulina	Raiz de chicória	Extrato vegetal	Linear	$\rightarrow 2)-\beta\text{Fru}f(1 \rightarrow$		Solúvel	Gelifica quando soluções quentes são resfriadas Pode ser usada como mimético de gorduras	Ingrediente em barras nutricionais, matinais e energéticas, e hambúrguer vegetal como fonte de fibra dietética e miméticos de gordura
Goma locuste (goma caroba, LBG)	Semente de alfarroba	Galactomanana de semente	Linear com ramificações de unidades simples (comportase como polímero linear)	$\rightarrow 4)-\beta\text{Manp}(\sim 2,5)$ $\alpha\text{Galp}$ 1 ↓ 6 $\rightarrow 4)-\beta\text{Manp}(\sim 1,0)$ (Man:Gal = $\sim 3,5:1$ )		Solúvel apenas em água quente; requer 90°C para solubilização completa	Interage com xantana e carragenana para formar géis rígidos; raramente é usada sozinha	Fornece excelente resistência ao choque térmico, derretimento suave e textura desejável em sorvetes e outras sobremesas congeladas
Metilceluloses (MC) e hidroxipropilmetilceluloses (HPMC)	Derivadas da celulose	Celulose modificada	Linear	$\rightarrow 4)-\beta\text{Glc}p-(1 \rightarrow$	Grupos hidroxipropil (MS 0,02-0,3) <sup>a</sup> e metil (DS 1,1-2,2) <sup>b</sup> éter	Solúvel em água fria, insolúvel em água quente	Soluções claras que gelificam com calor; atividade de superfície	MC: Fornece características similares a gordura Redução da absorção de gordura em produtos fritos Difícil a cremosidade por meio da formação de filme e viscosidade Fornece lubrificação Retenção de gás durante assamento Retenção de umidade e controle da distribuição de umidade em produtos de padaria (aumenta a vida útil e dificulta a maciez) HPMC: Coberturas batidas não lácteas; quando estabiliza espumas, melhora as características do batido, previne a separação de fases e fornece estabilidade ao congelamento-descongelamento

Pectinas	Casca de <i>citrus</i> Resíduos de maçã	Extrato vegetal Ácido (poli)urônico	Linear	Composta principalmente de unidades de $\alpha$ -GalpA	Grupos metil éster Pode conter grupos amida	Solúvel	Formam géis tipo geleia na presença de açúcares e ácido ou com $\text{Ca}^{2+}$	Pectina HM: geleias, compotas, marmeladas, conservas ricas em açúcar Bebidas lácteas ácidas Pectina LM: geleias, compotas, marmeladas, conservas dietéticas
Xantana	Meio de fermentação	Polissacarídeo microbiano	Linear com unidades de trissacarídeos; ramificações sobre qualquer outra unidade da cadeia principal (comporta-se como um polímero linear)	$\beta$ Manp 1 ↓ 4 $\beta$ Glc pA 1 ↓ 2 $\alpha$ Manp6-Ac 1 ↓ 3 →4)- $\beta$ Glc p-(1→4)- $\beta$ Glc p-(1→	Acetil éster Acetal piruvil cíclico sobre algumas unidades terminais $\beta$ Manp	Elevada	Soluções muito de elevada viscosidade; excelente estabilizador de emulsões e suspensões; a viscosidade da solução não é afetada pela temperatura e nem pelo pH; excelente compatibilidade com sais; aumento sinérgico da viscosidade por interação com goma guar; geleificação reversível por calor com LIB	Estabilização de dispersões, suspensões e emulsões Espessante

<sup>a</sup> Para definições de DS e MS, ver Seções 3.3.6.10 e 3.4.3.

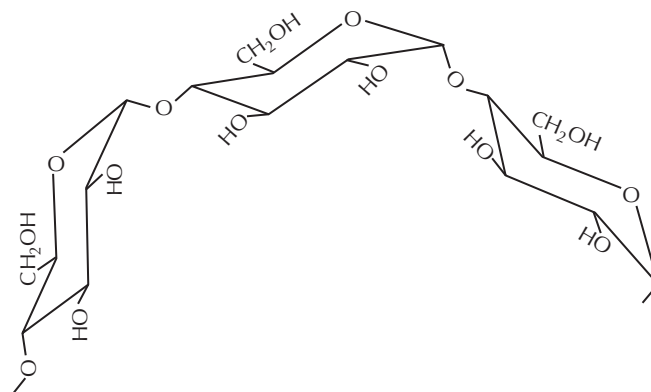


FIGURA 3.40 Segmento trissacarídico de uma porção não ramificada de amilose ou molécula de amilopectina.

TABELA 3.6 Propriedades gerais de alguns grânulos de amido e suas pastas

	Amido de milho comum	Amido de milho ceroso	Amido de milho com alta amilose	Amido de batata	Amido de tapioca	Amido de trigo
Tamanho dos grânulos (eixo principal, $\mu\text{m}$ )	2–30	2–30	2–24	5–100	4–35	2–55
Percentual de amilose	28	<2	50–70	21	17	28
Temperatura de gelatinização/pasta ( $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>a</sup>	62–80	63–72	66–170 <sup>b</sup>	58–65	52–65	52–85
Viscosidade relativa	Média	Média–alta	Muito baixa <sup>b</sup>	Muito alta	Alta	Baixa
Reologia da pasta <sup>c</sup>	Curta	Longa	Curta	Muito longa	Longa	Curta
Clareza da pasta	Opaca	Levemente nebulosa	Opaca	Clara	Clara	Opaca
Tendência a gelificar/retrogradar	Alta	Muito baixa	Muito alta	Média a baixa	Média	Alta
Lipídeos (% DS)	0,8	0,2	—	0,1	0,1	0,9
Proteínas (% DS)	0,35	0,25	0,5	0,1	0,1	0,4
Fósforo (% DS)	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00
Sabor	Cereal (leve)	“Limpo”		Leve	Suave	Cereal (leve)

<sup>a</sup> Da temperatura inicial de gelatinização até a formação completa de goma.

<sup>b</sup> Em condições normais de cozimento, nas quais a suspensão é aquecida até 95–100 $^{\circ}\text{C}$ , o amido de milho rico em amilose não produz viscosidade. A formação de goma não ocorre até que a temperatura atinja 160–170 $^{\circ}\text{C}$  (320–340F).

<sup>c</sup> Para descrição dos fluxos longo e curto, ver Seção 3.3.3.

nhecido entre os que contêm amido constituído apenas por amilopectina, é assim denominado porque, quando cortado, a superfície do miolo do grão apresenta aparência vítrea ou cerosa. A maioria dos outros amidos constituídos apenas por amilopectina é chamada de cerosa, embora, no caso do milho, não haja cera em sua constituição.

A amilopectina de batata é a única, entre os amidos comerciais, a possuir mais do que quantidades-traço de grupamentos éster fosfato. Esses grupos éster fosfato encontram-se ligados com mais frequência (60–70%) a uma posição O-6, com o outro terço na posição O-3. O grupo éster fosfato ocorre aproximadamente uma vez a cada 215–560 unidades de  $\alpha$ -D-glicopiranosil.

### 3.3.6.3 Grânulos de amido [72]

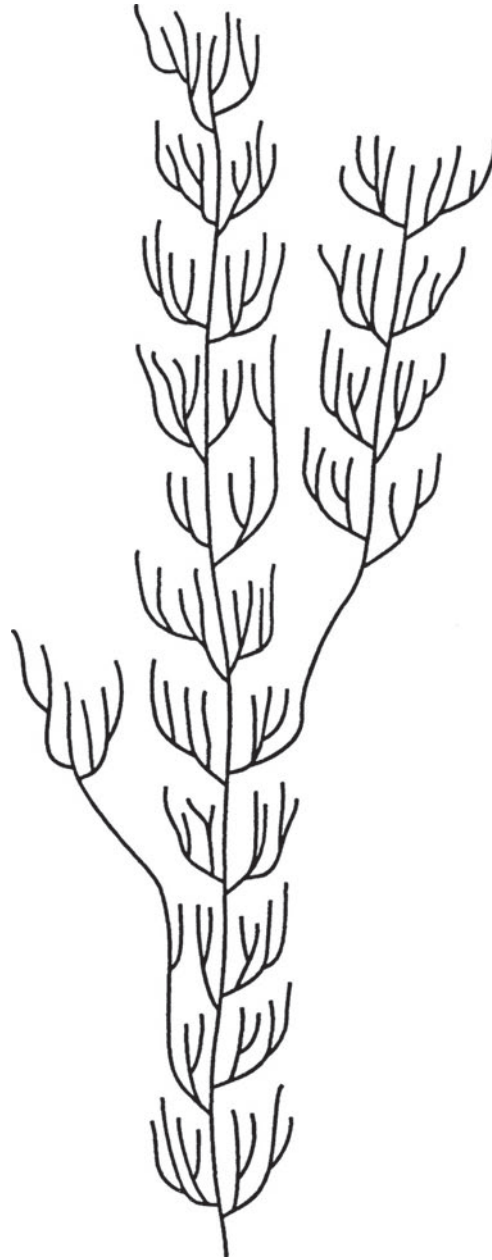
Os grânulos de amido são constituídos de moléculas de amilose e/ou amilopectina dispostas de modo radial. Eles contêm regiões cristalinas e não cristalinas em camadas

alternadas.\* As ramificações agrupadas de amilopectina apresentam-se como duplas hélices empacotadas. O empacotamento conjunto dessas estruturas de hélices duplas forma pequenas lamelas cristalinas. As camadas mais densas dos grânulos de amido, que se alternam com camadas amorfas menos densas, contêm grande parte da lamela cristalina. Os arranjos radiais ordenados das moléculas de amido, no grânulo, são evidentes pela birrefringência dos grânulos, sendo visualizada como uma cruz de polarização (cruz branca sobre fundo escuro), em um microscópio polarizador, com o seletor de polarização posicionado a 90 $^{\circ}$  de um para outro. O centro da cruz encontra-se no hilo, a origem do crescimento do grânulo.

Os grânulos de amido de milho, mesmo originados de uma mesma fonte, possuem formas mistas, sendo que algumas são

\* Os grânulos de amido são compostos por camadas até certo ponto como as camadas de uma cebola, excetuando o fato de que essas camadas não podem ser retiradas.





**FIGURA 3.41** Representação diagramática de parte de uma molécula de amilopectina.

quase esféricas, outras, angulares e outras, recortadas (para o tamanho, ver Tabela 3.6). Os grânulos de amido de trigo são lenticulares, apresentando uma distribuição de tamanho bimodal (aproximadamente  $<10$  e  $>10 \mu\text{m}$ ), com os maiores grânulos de forma lenticular. Os grânulos de arroz são os menores grânulos de amido comerciais ( $1-9 \mu\text{m}$ ), embora os pequenos grânulos do amido de trigo sejam quase do mesmo tamanho. Muitos dos grânulos de amido de tubérculos e raízes, como os amidos de batata e de mandioca, tendem a ser maiores que os de amidos de sementes e, em geral, são menos densos e mais fáceis de cozinhar. Os grânulos de amido de batata podem alcançar até  $100 \mu\text{m}$ , ao longo do maior eixo.

Todos os amidos comerciais contêm pequenas quantidades de cinzas, lipídeos e proteínas (Tabela 3.6). O conteúdo

de fósforo do amido de batata ( $0,06-0,1\%$ ,  $600-1.000 \text{ ppm}$ ) se deve à presença de grupos éster fosfato nas moléculas de amilopectina. Os grupos éster fosfato conferem uma carga levemente negativa aos grânulos de amido de batata, resultando em repulsão, o que pode contribuir para o rápido inchaço desses grânulos, em água quente, bem como para várias propriedades das gomas de amido de batata, a saber, sua alta viscosidade, sua boa claridade (Tabela 3.6) e sua baixa taxa de retrogradação (Seção 3.3.6.7). As moléculas de amido de cereais não possuem grupos fosfato ou o possuem em quantidades muito menores que as moléculas de amido de batata. Apenas os amidos de cereais contêm lipídeos endógenos nos grânulos. Esses lipídeos internos são principalmente AGL (ácidos graxos livres) e lisofosfolipídeos (LPL), em grande

parte lisofosfatidil colina (89% em amido de milho), sendo que a relação de AGL para LPL varia de um amido de cereal a outro.

### 3.3.6.4 Gelatinização do grânulo e formação de pasta [6,52]

Os grânulos de amido não danificados são insolúveis em água fria, mas podem absorver água de modo reversível, ou seja, eles podem inchar um pouco e, então, retornar a seu tamanho original ao secar. Quando aquecidos em água, os grânulos de amido passam por um processo chamado gelatinização. Esta é a ruptura da ordem molecular no interior dos grânulos. Evidências da perda de ordem incluem inchaço irreversível do grânulo, perda de birrefringência e perda de cristalinidade. Durante a gelatinização ocorre lixiviação da amilose, mas parte disto pode ocorrer antes da gelatinização. A gelatinização total de uma população de grânulos ocorre acima de uma faixa de temperatura (Tabela 3.6). A temperatura aparente da gelatinização inicial e a faixa acima da qual ocorre a gelatinização depende do método de medida e da relação amido:água, do tipo de grânulo e do grau de heterogeneidade no interior da população de grânulos sob observação (todas as populações de grânulos de amido são heterogêneas). Vários aspectos da gelatinização da população dos grânulos podem ser determinados, sendo eles a temperatura de iniciação, a temperatura média e a temperatura final da gelatinização.

O aquecimento contínuo dos grânulos de amido, em excesso de água, resulta em mais inchaço do grânulo, mais lixiviação de compostos solúveis (principalmente amilose) e, enfim, ruptura total dos grânulos, principalmente com a aplicação de forças de cisalhamento. Esses fenômenos resultam na formação de uma pasta de amido (na tecnologia do amido, o que é chamado de pasta é o que resulta do aquecimento de uma suspensão de amido). O inchaço e a ruptura do grânulo produzem uma goma viscosa (a pasta), constituída de uma fase contínua de amilose solubilizada e/ou moléculas de amilopectina, e uma fase descontínua de grânulos remanescentes (fragmentos e grânulos-fantasmas\*). A dispersão molecular completa não é alcançada, exceto algumas vezes sob condições de alta temperatura, alto cisalhamento e excesso de água – condições que raramente são encontradas na preparação de produtos alimentícios. O resfriamento de um amido de milho normal resulta em um gel viscoelástico, rígido e firme.

Uma vez que a gelatinização do amido é um processo endotérmico, a varredura calorimétrica diferencial (DSC), que mede a entalpia e a temperatura da gelatinização, é muito usada para acompanhar o processo. Ainda que não haja concordância completa sobre a interpretação dos dados de DSC e dos eventos que ocorrem durante a gelatinização dos grânulos de amido, a seguinte descrição geral é bastante aceita: a água age como plastificante. O aumento de mobilidade é percebido primeiro nas regiões amorfas, as quais, fisicamente, pos-

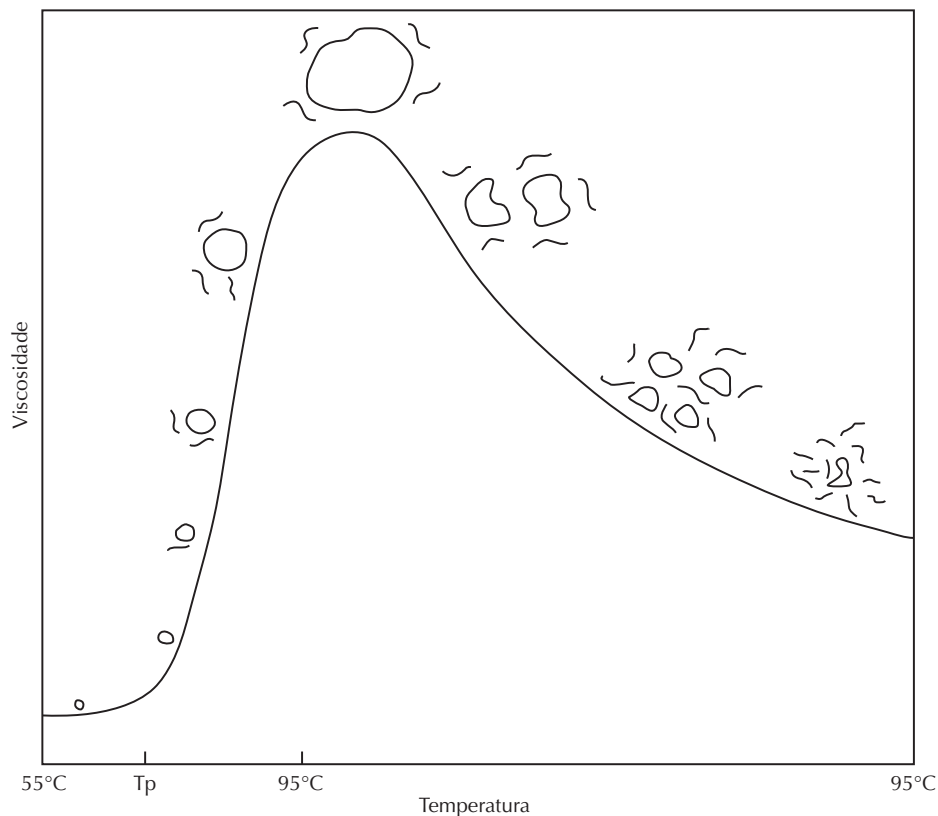
suem uma natureza vítrea. Quando os grânulos de amido são aquecidos na presença de quantidade suficiente de água (pelo menos 60%), e uma temperatura específica ( $T_g$ , temperatura de transição vítrea) é alcançada, a região amorfa de características plásticas dos grânulos passa por transição do estado vítreo ao estado elástico (similar à borracha).<sup>†</sup> No entanto, o pico de absorção de energia associado à transição raramente é observado por DSC, em função das regiões de cristalinidade, ou seja, as ramificações em dupla hélice da amilopectina, ordenadas e empacotadas, são contíguas e conectadas por ligações covalentes às regiões amorfas, sendo que a fusão dos cristais segue imediatamente a transição vítrea. Uma vez que a entalpia da fusão inicial ( $T_m$ ) é muito maior que a da transição vítrea, essa última geralmente não é evidente.

A fusão do complexo lipídeo-amilose ocorre em temperaturas muito mais altas (100-120°C, em excesso de água) do que a fusão das ramificações em dupla hélice “empacotadas”, na forma cristalina. Os complexos lipídeo-amilose são feitos com segmentos de hélices simples de moléculas de amilose, quando uma massa de amido, a qual contém ácidos graxos ou monoacil glicerolipídeos, é resfriada. O pico de DSC correspondente a esse evento é ausente nos amidos cerosos (sem amilose).

Sob condições normais de processamento dos alimentos (calor e umidade, embora muitos alimentos contenham quantidades de água limitadas para o cozimento do amido), os grânulos de amido incham rapidamente, ultrapassando o ponto de reversibilidade. As moléculas de água penetram entre as cadeias, rompem as ligações entre elas e criam camadas de hidratação em torno das moléculas separadas. Isso “plastifica” (lubrifica) as cadeias, de modo que elas se tornam completamente separadas e solvatadas. A entrada de grandes quantidades de água produz inchaço dos grânulos em várias vezes seu tamanho original. Quando uma suspensão de amido a 5% é aquecida sob agitação leve, os grânulos absorvem água até que a maior parte desta seja retida por eles, obrigando-os a inchar, apertando-se um contra o outro, e preenchendo o recipiente com uma massa altamente viscosa de amido, com a maior parte da água no interior dos grânulos inchados. Assim, a massa de amido apresenta consistência semelhante à de um pudim, visto que a maioria do espaço é composta por grânulos inchados de baixa mobilidade na massa. Dessa forma, grânulos de amido nativo, altamente inchados, são quebrados e desintegrados por agitação, resultando em decréscimo de viscosidade. À medida que os grânulos de amido incham, as moléculas de amilose hidratadas difundem-se ao longo da pasta até a fase externa (água), um fenômeno responsável por alguns aspectos do comportamento da massa. Dados sobre o inchaço do amido podem ser obtidos utilizando-se instrumentos que registram a viscosidade de modo contínuo. Conforme a temperatura aumenta, a viscosidade se mantém constante por algum tempo e, então, decresce (Figura 3.42).

\* Grânulos-fantasmas são os grânulos residuais que sobram após cocção, sem ou até mesmo com cisalhamento moderado. Consiste da porção externa do grânulo. Ele se apresenta como uma camada externa insolúvel.

† Um material vítreo é um sólido mecânico (líquido super-resfriado) capaz de suportar sua própria massa contra um fluxo. A borracha é um líquido sub-resfriado que pode exibir fluxo viscoso (ver Capítulo 2 para maiores detalhes).



**FIGURA 3.42** Curva representativa de cozimento/gelatinização que mostra as mudanças de viscosidade relacionadas ao inchaço dos grânulos de amido e sua desintegração, quando a suspensão é aquecida até 95°C e, então, mantida a essa temperatura, pelo uso de um instrumento que proporciona baixo cisalhamento.

A maioria das suspensões de grânulos de amido é agitada enquanto é aquecida, a fim de que se previna a deposição dos grânulos no fundo do recipiente. Os instrumentos que registram as mudanças que ocorrem durante a obtenção de goma de amido e o comportamento da goma em função da temperatura produzem curvas como as da Figura 3.42, também com o emprego de agitação. No tempo em que o pico de viscosidade é alcançado, alguns grânulos são quebrados pela agitação. Com a continuidade da agitação, mais grânulos rompem-se e fragmentam-se, causando ainda mais decréscimo de viscosidade. Ao se resfriarem, algumas moléculas de amido se reassociam parcialmente, formando um precipitado ou um gel. Esse processo é chamado de retrogradação (Seção 3.3.6.7). A firmeza do gel depende da extensão da associação da zona de formação (Seção 3.3.4). A formação de zonas de associação é influenciada (facilitada ou dificultada) pela presença de outros ingredientes como gorduras, proteínas, açúcares, ácidos e quantidade de água presente.

### 3.3.6.5 Usos dos amidos não modificados

Os amidos desempenham diferentes funções na produção de alimentos. Eles são particularmente usados para produzir qualidades de textura desejáveis (Seção 3.3.6.9). Eles proporcionam corpo e preenchimento. A extensão da gelatinização, em produtos de panificação, afeta muito suas proprie-

dades, incluindo comportamento no armazenamento e taxa de digestão. Em produtos de panificação feitos com massa de baixa umidade, muitos grânulos de amido de trigo permanecem não gelatinizados. Em produtos de alta umidade, a maioria, ou todos os grânulos, gelatiniza-se.

A maioria dos amidos usada como ingredientes de alimentos é de “amidos alimentícios modificados” (Seção 3.3.6.10), pois a textura das suspensões cozidas de amido nativo, em particular a de amido nativo de milho normal, é indesejável. As massas claras e coesivas, produzidas a partir de amido de milho ceroso, são um pouco mais desejáveis, mas mesmo o amido de milho ceroso costuma ser modificado quimicamente para melhorar as funcionalidades conferidas por ele. O amido de batata não modificado é utilizado em cereais extrusados e produtos alimentícios tipo *snacks* e misturas secas para sopas e bolos. O amido de arroz produz géis opacos usados em alimentos infantis. Os géis de amido de arroz ceroso são claros e coesivos. Os géis de amido de trigo são fracos e possuem um sabor leve devido aos componentes residuais da farinha. Os amidos de tubérculos (batata) e de raízes (mandioca) possuem ligações intermoleculares fracas e incham muito, originando massas de alta viscosidade (Tabela 3.6), mas, se uma força de cisalhamento for aplicada, a viscosidade decrescerá rapidamente, uma vez que amidos muito inchados rompem-se com facilidade.

### 3.3.6.6 Gelatinização do amido no interior de tecidos vegetais [1,29,30,45]

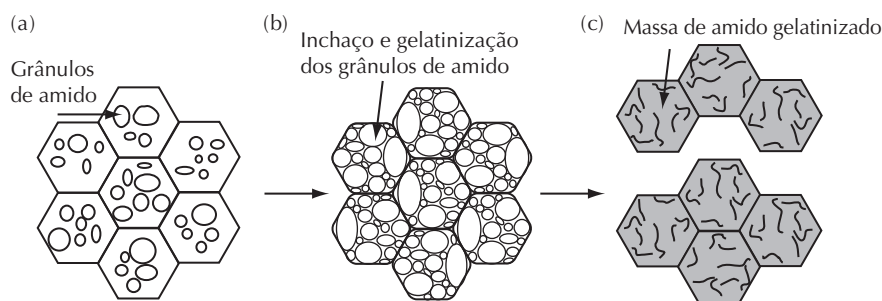
A maioria dos amidos dietéticos é encontrada no interior dos grãos ou em produtos alimentícios de origem vegetal, nos quais o amido deve ser a matéria seca predominante. Desse modo, é importante que se conheçam as propriedades térmicas do interior desses ambientes nativos e como isso se relaciona com a aceitabilidade e a textura de alimentos processados. O grau de gelatinização do amido, no interior do sistema alimentício, é função da quantidade de água e da extensão do tratamento térmico. Como já foi mencionado, em alguns produtos de panificação, o amido pode permanecer não gelatinizado, mesmo quando aquecido a altas temperaturas. Na crosta de tortas e em alguns biscoitos ricos em gorduras e que apresentam baixo teor de umidade, cerca de 90% dos grânulos de amido de trigo permanecem não gelatinizados. Em pães e bolos, os quais apresentam alto conteúdo de umidade, cerca de 96% dos grânulos de amido são gelatinizados, mas, por serem aquecidos sem cisalhamento, eles permanecem evidentes, podendo ser isolados, embora muitos estejam deformados.

O processamento térmico (branqueamento, panificação, fervura, vapor, fritura) de vegetais geralmente é suficiente para induzir o amolecimento desejável dos tecidos. A continuação do processo de aquecimento torna os tecidos vegetais mais suscetíveis a fraturas entre as células do parênquima. O tecido parenquimático é o tipo de tecido mais abundante em vegetais comestíveis. Em geral, ele é composto por agregados de células de formato poligonal, sendo que cada uma contém aglomerados de grânulos de amido rodeados por uma parede celular celulósica. As células adjacentes estão ligadas ou cimentadas pela lamela média, a qual é constituída principalmente por substâncias pécnicas. A água, que é o constituinte predominante da maioria dos tecidos vegetais, se encontra principalmente nos vacúolos do interior da célula (84%), enquanto o equilíbrio se completa com grânulos de amido (13%) e componentes da parede celular (3%).

Quando o tecido de uma planta é aquecido, os grânulos de amido semicristalinos ocupam a água disponível do interior das células, sofrendo inchaço e gelatinização (Figura

3.43). A umidade natural dentro do tecido parenquimático costuma ser suficiente para plastificar os grânulos de amido e facilitar a gelatinização, embora a temperatura na qual ocorrem esses eventos térmicos seja levemente superior para os grânulos de amido alojados no interior das células da planta nativa, quando em comparação com o amido isolado. A maior temperatura de gelatinização do amido *in situ* pode ser atribuída à presença de solutos. Embora a gelatinização do amido seja completada dentro do tecido da planta (a ordem molecular é completamente perdida) o inchaço dos grânulos é limitado pelos limites das paredes das células vizinhas. Os grânulos de amido incham (com alguma perda de amilose das células) para preencher grande parte do volume total de suas respectivas células, produzindo uma pasta de amido inchado que ainda pode possuir alguns grânulos remanescentes discerníveis. O inchaço dos grânulos, durante o aquecimento, tem demonstrado exercer uma pressão interna notável nas paredes das células parenquimáticas (estimada em 100 kPa). Embora a dimensão da pressão de inchaço por si só seja insuficiente para ocasionar a ruptura celular (as células costumam permanecer intactas), as células isoladas do parênquima de batata aumentam temporariamente de tamanho, se tornando mais esféricas, como resultado da gelatinização do amido. Esse fenômeno, conhecido como “arredondamento” celular, ocorre junto à degradação da pectina por  $\beta$ -eliminação no interior da lamela média, causando amolecimento do tecido parenquimático. Como as características do fenômeno de amolecimento são observadas em tecidos que não contêm conteúdos significativos de amido, como no caso dos tomates, esse efeito é atribuído, principalmente, à degradação da pectina da lamela média.

No entanto, em tecidos que contêm amido, como nas batatas, o alto conteúdo de amido e/ou o grau de inchaço do grânulo está associado à maciez e a maior friabilidade do tecido cozido. Suspeita-se que o fenômeno de “arredondamento” celular exerça pressão física sobre a lamela média, parcialmente degradada ou enfraquecida, contribuindo de modo secundário para a separação celular ou o encharcamento do tecido. Além disso, acredita-se que o nível de inchaço do amido gelatinizado, para preenchimento do volume das



**FIGURA 3.43** Dentro do parênquima de plantas, os grânulos de amido (a) que se encontram no interior das células passam por inchaço e gelatinização, durante o aquecimento, para exercer uma “pressão de inchaço” temporária, nas proximidades das paredes celulares. (b) Com o aquecimento adicional, os grânulos de amido se agrupam em uma massa gelatinizada razoavelmente uniforme, dentro das células. (c) O tecido aquecido torna-se predisposto ao aumento da separação da massa de células mortas, a qual é atribuída, principalmente, à degradação de pectina, dentro da lamela média, embora se acredite que a pressão de inchaço do amido contribua com um papel secundário significativo.

células, influencia a percepção humana da umidade do tecido na boca. O alto conteúdo de amido e a capacidade de inchaço geralmente são mais eficazes na ligação da umidade livre nos tecidos cozidos, produzindo uma sensação seca na boca. A textura da batata cozida tem sido classificada como “farinácea” e “cerosa”. A textura farinácea é caracterizada por um tecido de aparência seca que se desintegra ou encharca com facilidade. Em contrapartida, um tecido ceroso (não se deve confundir com amido ceroso) é definido por sua aparência úmida, sensação “gomosa” na boca e textura firme. Em geral, batatas farináceas são consideradas mais adequadas para a maioria dos produtos processados (batatas fritas, purê de batatas, etc). As variedades de batatas cerosas têm aplicação em produtos cozidos e enlatados. Concluindo, o comportamento de gelatinização do amido parece exercer uma influência significativa sobre a textura de vegetais cozidos e sobre o uso potencial final, por seu papel secundário no amolecimento do tecido (“arredondamento celular”) e na capacidade de retenção de água interna do tecido parenquimatoso.

### 3.3.6.7 Retrogradação e envelhecimento [23,42,43,52]

Como já foi indicado, o resfriamento de uma pasta quente de amido produz, em geral, um gel firme e viscoelástico. A formação de zonas de associação de um gel pode ser considerada como o primeiro estágio de uma tentativa de cristalização das moléculas de amido. Ao se esfriar e armazenar massas de amido, ele se torna progressivamente menos solúvel. Em soluções diluídas, as moléculas de amido precipitarão. O processo coletivo, pelo qual as moléculas em solução ou as massas se tornam menos solúveis, é chamado de retrogradação. A retrogradação de amidos cozidos envolve os dois constituintes poliméricos, amilose e amilopectina, sendo que a amilose passa por retrogradação com muito mais rapidez que a amilopectina. A taxa de retrogradação depende de muitas variáveis, inclusive da razão molecular entre a amilose e a amilopectina; da estrutura das moléculas de amilose e de amilopectina, a qual é determinada pela origem botânica do amido; da temperatura; da concentração de amido; e da presença e da concentração de outros ingredientes, principalmente surfactantes e sais. Muitos defeitos na qualidade de alimentos, como o envelhecimento do pão, a perda de viscosidade e formação de precipitados em sopas e molhos, devem-se, ao menos em parte, à retrogradação do amido.

O envelhecimento de produtos de panificação é percebido pelo aumento da firmeza do miolo e pela perda da percepção de frescor. O envelhecimento começa logo após a conclusão do processo de panificação e o começo do resfriamento do produto. A taxa de envelhecimento do produto depende da formulação, do processo de panificação e das condições de armazenamento. O envelhecimento se deve, pelo menos em parte, à transição gradual de um amido amorfo a um amido parcialmente cristalino e retrogradado. Nos produtos de panificação, em que existe a quantidade suficiente de umidade para gelatinização dos grânulos de amido (mantendo-se a identidade do grânulo), a retrogradação da amilose (insolubilização) pode ser completada durante o período de resfria-

mento, em temperatura ambiente. Acredita-se que a retrogradação da amilopectina envolva principalmente a associação de suas ramificações externas e requeira um tempo muito maior, em comparação à retrogradação da amilose, o que a torna importante no processo de envelhecimento que ocorre com o tempo, após o resfriamento do produto.

A maioria dos lipídeos polares com propriedades surfactantes retarda o enrijecimento do miolo pela formação de complexos com as moléculas poliméricas do amido. Compostos como o glicerilmonopalmitato (GMP), outros monoglicerídeos e seus derivados e o estearoil 2-lactilato de sódio (SSL), são incorporados às massas de pão e de outros produtos de panificação para aumentar a vida de prateleira.

### 3.3.6.8 Complexos de amido [7]

Por serem helicoidais, com o interior hidrofóbico, as cadeias de amilose são capazes de formar complexos com porções hidrofóbicas lineares de moléculas que se ajustam ao tubo. O iodo (forma  $I_3^-$ ) é capaz de se complexar com as moléculas de amilose e de amilopectina. Além disso, nesse caso, a complexação ocorre no interior hidrofóbico dos segmentos helicoidais. Com a amilose, os longos segmentos helicoidais permitem a formação de extensas cadeias de poli( $I_3^-$ ), gerando uma coloração azul que é usada como teste diagnóstico de amido. O complexo amilose-iodo contém 19% de iodo, sendo que a determinação da quantidade de complexo pode ser usada na medição da quantidade de amilose aparente presente no amido. A amilopectina forma uma cor vermelho-púrpura com o iodo, pois as cadeias ramificadas de amilopectina são muito curtas para a formação de uma longa cadeia de poli( $I_3^-$ ).

Os lipídeos polares (surfactantes/emulsificantes e ácidos graxos) podem afetar as pastas de amido e os alimentos amiláceos, como resultado da formação de complexos de uma ou mais das três maneiras descritas a seguir: (1) por afetar o processo associado à gelatinização do amido e à formação de pastas (i.e., perda de birrefringência, inchaço dos grânulos, lixiviação de amilose, fusão das regiões cristalinas dos grânulos de amido e aumento de viscosidade durante o cozimento); (2) pela modificação do comportamento reológico das massas resultantes; e (3) pela inibição da cristalização das moléculas de amido associadas ao processo de retrogradação. Aqui também, a complexação com emulsificantes ocorre com muito mais facilidade, apresentando muito mais efeitos sobre a amilose que sobre a amilopectina, assim, os emulsificantes afetam muito mais os amidos normais que os de milho ceroso.

Alguns compostos aromatizantes também se complexam com o amido, resultando em redução da percepção, em alimentos amiláceos. Na ligação de alguns compostos ao amido, principalmente à amilose, as moléculas parecem estar complexadas com efeitos competitivos, sinérgicos e antagonísticos. Entretanto, a principal razão de todos os polissacarídeos (amidos e gomas alimentícias) reduzirem a percepção de sabores e aromas é a limitação da difusão de moléculas de aroma e sabor para a superfície, devido ao aumento de viscosidade conferido por amidos e gomas. Os processos e

as mudanças específicas que ocorrem dependem da estrutura do lipídeo polar, do amido empregado e do produto ao qual foi adicionado.

### 3.3.6.9 Hidrólise do amido [51,61]

As moléculas de amido, como todas as outras moléculas de polissacarídeos, são despolimerizadas por ácidos a quente. A hidrólise das ligações glicosídicas ocorre mais ou menos de forma aleatória para produzir, no início, fragmentos muito grandes. Comercialmente, adiciona-se ácido clorídrico aos amidos bem-misturados, ou então, trata-se o amido granular umedecido, sob agitação, com o gás cloreto de hidrogênio; a mistura é então aquecida até que o grau de despolimerização desejada seja atingido.

O ácido é neutralizado e o produto é recuperado, lavado e seco. Os produtos permanecem granulares, porém desagregam-se com mais facilidade que o amido de origem não tratado. Eles são chamados de amidos modificados por ácidos ou de cocção rápida. Ainda que apenas poucas ligações glicosídicas sejam hidrolisadas, os grânulos de amido se desintegram com muito mais facilidade durante o aquecimento em água. Amidos modificados com ácidos formam géis com maior claridade e mais reforçados, embora proporcionem soluções menos viscosas. Os amidos de cocção rápida são usados como formadores de filmes e adesivos em produtos revestidos e doces e sempre que se deseja géis fortes, por exemplo, em balas de goma e em pães de queijo processados. Para se preparar géis particularmente fortes e de formação rápida, o amido de milho de alto teor de amilose é usado como amido de base. As propriedades funcionais dos produtos de hidrólise do amido são apresentadas na Tabela 3.7. Despolimerizações mais intensas do amido, com ácidos, produzem dextrinas. Em concentrações iguais, as dextrinas produzem viscosidade mais baixa que os amidos de cocção rápida, podendo ser usadas em altas concentrações em alimentos processados. Elas possuem propriedades adesivas e formadoras de filmes e são utilizadas em doces e produtos revestidos. Elas também são utilizadas em recheios, agentes de encapsulação e carreadores de aromas, em especial aromas secos por atomização. As dextrinas são classificadas por sua solubilidade em água fria e pela cor. Aquelas que retêm grandes quantidades de cadeias lineares ou de grandes fragmentos dessas cadeias formam géis fortes.

A hidrólise incompleta de dispersões de amidos cozidos em pasta, tanto com ácidos como com enzimas, produz misturas de malto-oligossacarídeos,\* as quais são conhecidos industrialmente como maltodextrinas. Estas são classificadas de acordo com sua equivalência em dextrose (DE). A DE é relacionada ao DP por meio da seguinte equação:

$$DE = 100/DP$$

onde DE e DP são valores médios das populações de moléculas. Em consequência disso o DE de um produto de hidrólise é seu poder redutor como um percentual do poder

redutor da D-glicose pura (dextrose); então, o DE está inversamente relacionado à massa molecular média. As maltodextrinas são definidas como produtos com valores de DE que são mensuráveis, porém <20, ou seja, suas DPs médias são >5. As de menor DE, ou seja, com massa molecular média maior, não são higroscópicas, enquanto as de maior DE tendem a absorver umidade. As maltodextrinas são insípidas, praticamente sem sabor doce, sendo excelentes contribuintes para o corpo e o volume de sistemas alimentícios. A hidrólise com valores de DE de 20-60 origina misturas de moléculas que, quando secas, são chamadas de sólidos de xarope de milho. Estes são ligeiramente doces e se dissolvem com rapidez.

A hidrólise contínua do amido produz uma mistura de D-glicose, maltose e outros malto-oligossacarídeos. Xaropes com esses componentes em diferentes concentrações são produzidos em grandes quantidades. Um dos mais comuns apresenta DE de 42. Esses xaropes são estáveis, pois a cristalização das misturas complexas não se dá com facilidade. Eles são vendidos em concentrações de alta osmolalidade (cerca de 70% de sólidos), sendo alta o suficiente para que organismos comuns não possam crescer neles. Um exemplo é o xarope para *waffles* e panquecas, que é colorido com corante caramelo e aromatizado com xarope de bordo.

Para hidrolisar o amido a glicose, são usadas três ou quatro enzimas. A  $\alpha$ -amilase é uma endoenzima que cliva as moléculas de amilose e de amilopectina internamente, produzindo oligossacarídeos. Estes podem ter uma, duas ou três ramificações via ligações do tipo (1→6), uma vez que a  $\alpha$ -amilase age apenas nas ligações (1→4) do amido. A  $\alpha$ -amilase também não ataca segmentos de polímero de amido que formam hélices duplas, nem os que estão complexados com lipídeos polares (segmentos de hélice simples estabilizada).

A glicoamilase (amiloglicosidase), em combinação com a  $\alpha$ -amilase, é utilizada comercialmente para a produção de xaropes de D-glicose (dextrose) e D-glicose cristalina. A enzima age sobre o amido gelatinizado por completo como uma exoenzima, liberando, sequencialmente, unidades D-glicosil simples a partir da extremidade não redutora das moléculas de amilose e de amilopectina, mesmo as que estão ligadas por ligações (1→6). Consequentemente, a enzima pode hidrolisar por completo o amido a glicose, porém ela sempre é usada em amidos que foram despolimerizados com  $\alpha$ -amilase para gerar mais fragmentos e, por consequência, mais extremidades não redutoras.

A  $\beta$ -amilase libera o dissacarídeo maltose, em sequência, a partir de extremidades não redutoras das cadeias do polímero de amido. Quando o substrato é a amilopectina, ela ataca as extremidades não redutoras, liberando maltose sequencialmente, porém sem clivar as ligações (1→6) nos pontos de ramificação; desse modo, ela libera um resíduo de amilopectina denominado dextrina-limite, uma  $\beta$ -dextrina-limite.

Existem várias enzimas que eliminam ramificações que são catalisadoras específicas da hidrólise de ligações (1→6), na amilopectina, produzindo muitas moléculas lineares, mas de baixa massa molecular. Uma dessas enzimas é a isoamilase, outra é a pululanase.

\* Os oligossacarídeos obtidos a partir do amido são conhecidos como malto-oligossacarídeos.

**TABELA 3.7** Propriedades funcionais dos produtos da hidrólise de amido

Propriedades aumentadas pelo maior grau de hidrólise <sup>a</sup>	Propriedades aumentadas em produtos de menor conversão <sup>b</sup>
Doçura	Capacidade de produzir viscosidade
Higroscopicidade e umectância	Capacidade de produzir “corpo”
Redução do ponto de congelamento	Estabilização de espumas
Aumento do sabor	Prevenção do crescimento de cristais de gelo
Fermentabilidade	Prevenção da cristalização do açúcar
Reação de escurecimento	

<sup>a</sup>Xaropes de alta conversão (alta DE).

<sup>b</sup>Xaropes de baixa conversão e maltodextrinas.

A ciclodextrina glucanotransferase é uma enzima única de *Bacillus*, que forma, a partir do amido, anéis de unidades  $\alpha$ -D-glicopiranosil, com ligações (1→4) chamadas de ciclodextrinas (Seção 3.2.4). O xarope de glicose, frequentemente chamado de xarope de milho nos Estados Unidos, é a maior fonte de D-glicose e D-frutose. Para se fazer um xarope, uma suspensão de amido em água é misturada com uma  $\alpha$ -amilase estável termicamente e colocada em um aquecedor especial, no qual ocorre a gelatinização rápida e a hidrólise catalisada pela enzima (liquefação). Após ser resfriada até 55-60°C (130-140 F), a hidrólise continua com a glicoamilase e, em seguida, o xarope é clarificado, concentrado, refinado com carvão ativo e resinas trocadoras de íons. Se o xarope é refinado corretamente e associado a núcleos de cristalização, obtém-se a D-glicose cristalina (dextrose).

Para a produção de D-frutose, a solução de D-glicose é passada ao longo de uma coluna que contém glicose isomerase ligada (imobilizada). A enzima catalisa a isomerização da D-glicose para D-frutose (ver Figura 3.5), formando uma mistura equilibrada de aproximadamente 58% de D-glicose e 42% de D-frutose. Altas concentrações de D-frutose costumam ser desejadas. Os HFS mais comumente usados como adoçantes de refrigerantes contêm cerca de 55% de D-frutose. Para se fazer um xarope com concentração de D-frutose superior a 42%, o xarope isomerizado é passado ao longo de um leito de resina trocadora de cátions, em forma de sal de cálcio. A resina liga a D-frutose, que pode ser recuperada e adicionada ao xarope normal, para se produzir o xarope enriquecido com D-frutose.

### 3.3.6.10 Amidos comerciais modificados [5,66,68]

Em geral, os processadores de alimentos preferem amidos com melhores propriedades que as proporcionadas por amidos nativos. Estes produzem pastas de pouco corpo, coesivas e gomosas, quando aquecidos, e géis indesejáveis quando as massas são resfriadas. Fazem-se modificações de modo a melhorar as características das massas e dos géis. Algumas modificações são feitas para que as massas resultantes possam suportar as condições de calor, cisalhamento e acidez associadas às condições particulares de processamento; outras são feitas para se introduzir funcionalidades específicas. Os amidos modificados são ingredientes e aditivos de alimentos úteis, funcionais e abundantes.

As modificações podem ser físicas ou químicas. As químicas originam produtos com ligações cruzadas, estabilizados, oxidados e despolimerizados (modificação ácida, cocção rápida, Seção 3.3.6.9); geram produtos pré-gelatinizados (Seção 3.3.6.11) e dispersáveis em água fria (Seção 3.3.6.12), e proporcionam maior impacto sobre a funcionalidade, sendo que a maioria dos amidos modificados é tratada com substâncias que reagem com grupos hidroxila para a formação de éteres ou ésteres. As modificações podem ser de um só tipo, porém, com frequência os amidos são preparados pela combinação de dois, três e, algumas vezes, quatro processos.

As modificações químicas atualmente permitidas e usadas nos Estados Unidos para a produção de amidos modificados são as seguintes: esterificação com anidrido acético, anidrido succínico, uma mistura de anidrido acético e ácido adípico, anidrido 1-octenilsuccínico, cloreto de fosforil, trimetafosfato de sódio, ortofosfato monossódico; eterificação com óxido de propileno; modificação ácida com os ácidos clorídrico e sulfúrico; branqueamento com hidrogênio, ácido peracético, permanganato de potássio e hipoclorito de sódio; oxidação com hipoclorito de sódio; e várias combinações dessas reações.

Os amidos esterificados e eterificados aprovados e utilizados são os seguintes:

#### Amidos estabilizados

- Hidroxipropil amido (éter de amido)
- Acetatos de amido (éster de amido)
- Octenilsuccinatos de amido (éster de monoamido)
- Fosfato de monoamido (éster)

#### Amidos com ligações cruzadas

- Fosfato de diamido
- Adipato de diamido

#### Amidos estabilizados e com ligações cruzadas

- Diamido fosfato hidroxiproplado
- Diamido fosfato fosforilado
- Diamido fosfato acetilado
- Diamido adipato acetilado

Amidos com ligações cruzadas possuem temperaturas de gelatinização e de formação de pastas maiores, resistência

aumentada às forças e ao cisalhamento, estabilidade aumentada a condições de baixo pH e, além disso, produzem pastas com maior viscosidade e estabilidade quando em comparação ao amido-base.

Os produtos estabilizados apresentam temperaturas de gelatinização e de formação de massa menores, são de fácil redispersão quando gelatinizados, produzem massas e géis com tendência reduzida à retrogradação, isto é, maior estabilidade, melhor estabilidade ao congelamento e ao descongelamento, sendo mais claros, quando em comparação ao amido-base.

Os produtos oxidados com hipoclorito são mais brancos, apresentam menor temperatura de gelatinização e de formação de pasta, produzem viscosidade máxima da massa menor e resultam em géis macios e claros, quando em comparação ao amido não modificado.

Os amidos com ligações cruzadas e estabilizados costumam apresentar menores temperaturas de gelatinização e de formação de pasta, produzem pastas de maior viscosidade e demonstram os outros atributos das ligações cruzadas e da estabilização, quando em comparação ao amido-base.

Produtos pouco despolimerizados apresentam temperaturas de gelatinização e de formação de pastas menores e produzem pastas com menos viscosidade, quando em comparação ao amido-base.

Qualquer amido (milho, milho ceroso, batata, tapioca/mandioca, trigo, arroz, etc.) pode ser modificado, mas as modificações são feitas significativamente apenas no de milho normal, no de milho ceroso, no amido de batata e, com frequência muito menor, nos amidos de tapioca e de trigo. Os amidos modificados de milho ceroso são particularmente populares na indústria de alimentos dos Estados Unidos.

As pastas de amido de milho comum não modificado formarão gel. Esse gel será, em geral, coesivo, “gomoso” e propenso à sinerese (i.e., propenso a desprender umidade). As massas de amido de milho ceroso exibem pouca tendência à formação de gel em temperatura ambiente, e é por isso que o amido de milho ceroso costuma ser preferido como o amido-base para os amidos de grau alimentício, embora as massas de amido de milho ceroso tornem-se turvas e espessas, exibindo sinerese, quando armazenadas sob refrigeração ou congeladas. Sendo assim, mesmo o amido de milho ceroso é modificado para se aumentar a estabilidade das massas. O composto mais comum e mais útil empregado para a estabilização do amido é o éter hidroxipropílico (ver adiante).

Melhorias em propriedades específicas que podem ser obtidas por combinações adequadas das modificações são: redução da energia necessária à cocção (melhora da gelatinização e formação de massa), modificação das características de cocção, aumento de solubilidade, aumento ou decréscimo da viscosidade da massa, aumento da estabilidade ao congelamento e descongelamento das massas, aumento da claridade da massa, aumento do brilho da massa, redução ou ampliação da formação e da força do gel, redução de sinerese do gel, aumento da interação com outras substâncias, aumento das propriedades estabilizantes, melhora da formação e da resistência à água de filmes, redução da coesão da massa, melhora da estabilidade a ácido, calor e cisalhamento.

O amido, como todos os carboidratos, pode sofrer reações em seus vários grupos hidroxila. Em amidos modificados, apenas um número muito reduzido de grupos hidroxila é modificado. Normalmente ligam-se grupos éster ou éter em níveis muito baixos de substituição (DS).<sup>\*</sup> Os valores de DS costumam ser <0,1 e, geralmente em uma faixa de 0,002-0,2, dependendo da modificação. Portanto, há, em média, um substituinte para cada grupo de 500-5 unidades de D-glicopiranosil, respectivamente. Pequenos níveis de derivatização mudam de modo drástico as propriedades dos amidos, aumentando significativamente sua utilidade.

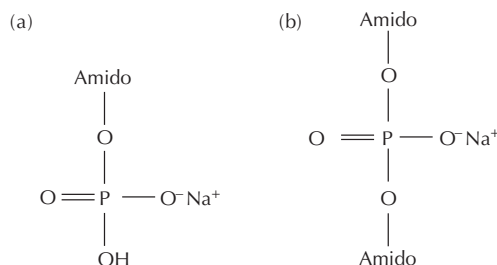
Produtos amiláceos que tenham sido esterificados ou etericificados com reagentes monofuncionais resistem às associações intercadeias, o que reduz a tendência da massa de amido de gelificar, bem como a tendência à precipitação. Desse modo, essa modificação costuma ser chamada de estabilização e os produtos são chamados de amidos estabilizados (ver adiante). O uso de reagentes bifuncionais produz amidos com ligações cruzadas. Os amidos modificados frequentemente são estabilizados e com ligações cruzadas.

A acetilação do amido até o máximo permitido em alimentos (DS= 0,09) abaixa a temperatura de gelatinização, melhora a claridade da pasta, proporciona estabilidade à retrogradação e, ainda, alguma estabilidade ao congelamento e ao descongelamento (mas, em geral, de forma menos eficaz que a hidroxipropilação). Os fosfatos de amido monoéster (Figura 3.44) são elaborados pelo tratamento do amido com tripolifosfato de sódio ou ortofosfato monossódico. Eles podem ser usados na confecção de pastas claras e estáveis ao congelamento e ao descongelamento. Os fosfatos de monoamido apresentam textura extensa e coesiva. A viscosidade da massa geralmente é alta e pode ser controlada por variação da concentração de reagentes, tempo de reação, temperatura e pH. A esterificação com fosfatos diminui a temperatura de gelatinização. Nos Estados Unidos, o máximo DS permitido com grupos fosfatos é de 0,002.

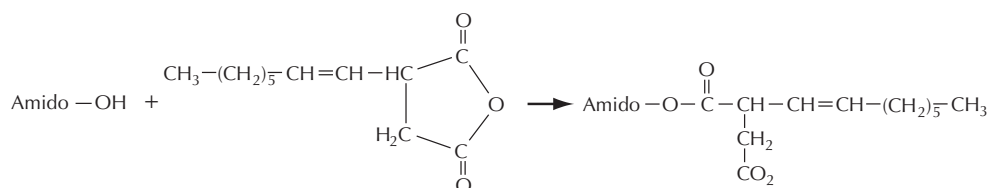
A preparação de um éster alquenilsuccinato de amido liga uma cadeia hidrocarbonada às moléculas do polímero (Figura 3.45). Mesmo em DS muito baixo, as moléculas de octenilsuccinato de amido se concentram na interface de uma emulsão óleo em água, em função da hidrofobicidade dos grupos alquênil. Essa característica os torna úteis como estabilizadores de emulsão. Os produtos do 1-octenilsuccinato de amido podem ser utilizados em diversas aplicações em alimentos em que há necessidade de estabilização de emulsões, como é o caso das bebidas aromatizadas. A presença de uma cadeia alifática tende a fornecer ao derivado amiláceo uma percepção sensorial gordurosa, sendo possível, assim, que se usem esses derivados na substituição parcial da gordura em alguns alimentos. Produtos de alto DS não são

<sup>\*</sup> O grau de substituição (DS – do inglês *degree of substitution*) é definido como o número médio de grupos hidroxila esterificados ou etericificados, por unidade de monossacarídeo. Tanto os polissacarídeos ramificados como os não ramificados, compostos por unidades hexopiranosil, possuem uma média de três grupos hidroxila por unidade monomérica. Portanto, o DS máximo para o amido ou para a celulose é de 3,0, embora o máximo possível não seja permitido em produtos usados como ingredientes alimentícios.





**FIGURA 3.44** Estruturas de um monoéster fosfato de amido (a) e de um diéster fosfato (b). O diéster une duas moléculas de amido resultando em grânulos de amido entrecruzados.



**FIGURA 3.45** Preparação do éster de amido 2-(L-octenil)succinil.

higroscópicos, sendo usados como agentes para polvilhar e como auxiliares de processo.

A hidroxipropilação é a reação mais usada no preparo de produtos de amido estabilizados. O hidroxipropilamido (amido-O-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>3</sub>) é preparado pela reação do amido com o óxido de propileno para a produção de um baixo nível de eterificação (DS 0,02-0,2, sendo que 0,2 é o máximo permitido). O hidroxipropilamido apresenta propriedades similares às do acetato de amido, pois também possui “obstáculos” ao longo da cadeia polimérica do amido, os quais previnem as associações entre as cadeias que originam a retrogradação. A hidroxipropilação reduz a temperatura de gelatinização. Os hidroxipropilamidos formam massas claras que não retrogradam e resistem ao congelamento e ao descongelamento. Eles são usados como espessantes e extensores. Para melhorar a viscosidade, particularmente sob condições ácidas, amidos acetilados e hidroxipropilados são ligados a grupos fosfato por ligações cruzadas.

Os monoamidos fosfatos (monoéster sódio fosfato de amido) são preparados por impregnação e reação de grânulos de amido com soluções de tripolifosfato de sódio ou ortofosfato monossódico. Os fosfatos de monoamido produzem massas estáveis que são claras e apresentam textura coesiva. A viscosidade das massas pode ser controlada pela variação de concentração de sais de fosfato, tempo de reação, temperatura e pH. Ao se aumentar a substituição, abaixa-se a temperatura de gelatinização; os produtos incham em água fria a um DS 0,07. Os fosfatos de amido de milho de DS 0,01-0,03 produzem massas de alta viscosidade, claridade, estabilidade e textura maiores que os de amido de batata. Os fosfatos de amido são bons estabilizadores de emulsão e produzem massas com melhor estabilidade ao congelamento e ao descongelamento.

A maioria dos amidos modificados possui ligações cruzadas. Estas ocorrem quando os grânulos de amido se com-

binam com um reagente bifuncional que reage com grupos hidroxila em duas moléculas diferentes no interior do grânulo. A ligação cruzada é realizada com mais frequência pela produção de ésteres de diamido fosfato (Figura 3.44). O amido reage, em uma suspensão alcalina, tanto com cloreto de fosforil (POCl<sub>3</sub>) como com trimetafosfato de sódio -POCl<sub>3</sub>, o qual é o reagente mais usado ao se fazerem ligações cruzadas. A ligação conjunta das cadeias de amido com o diéster fosfato ou outras ligações cruzadas reforçam o grânulo e reduzem as taxas e o grau de inchaço do amido e sua subsequente desintegração. Desse modo, os grânulos apresentam sensibilidade reduzida às condições de processamento (temperatura alta, longos períodos de cocção, baixo pH, alto cisalhamento durante a mistura, moagem, homogeneização e bombeamento). As massas cozidas de amido com ligações cruzadas são mais viscosas,\* mais encorpadas, têm textura curta e são menos suscetíveis à ruptura, durante longa cocção ou exposição a pH baixo e/ou agitação vigorosa, quando em comparação com as massas dos amidos nativos dos quais foram produzidas. É necessária uma pequena quantidade de ligações cruzadas para se produzir um efeito considerável; com baixos níveis de ligações cruzadas, os grânulos incham em proporção inversa ao DS. À medida que as ligações cruzadas aumentam, os grânulos tornam-se cada vez mais tolerantes às condições físicas e à acidez, porém, cada vez menos dispersáveis por cocção. Assim, aumenta a demanda de energia para se atingir o máximo de inchaço e de viscosidade. Por exemplo, o tratamento de um amido com apenas 0,0025% de trimetafosfato de sódio reduz muito, tanto as taxas como o grau de inchaço do grânulo, aumenta bas-

\* Observe na Figura 3.42 que o máximo de viscosidade é alcançado quando o sistema contém grânulos de amido altamente inchados. Os grânulos com ligações cruzadas são menos propensos a se desintegrar com a aplicação de cisalhamento. Desse modo, há menos perda de viscosidade depois de o pico ter sido alcançado.

tante a estabilidade da pasta e muda radicalmente seu perfil de viscosidade e suas características texturais. O tratamento com 0,08% de trimetafosfato gera um produto cujo inchaço do grânulo é restrito de tal modo que nunca se alcança o pico de viscosidade durante o período de aquecimento. Conforme o grau de ligações cruzadas aumenta, o amido também se torna mais estável a ácidos. Embora ocorra hidrólise de ligações glicosídicas durante o aquecimento em meio ácido, as cadeias se mantêm unidas por ligações fosfato e continuam a constituir grandes moléculas e elevada viscosidade. Somente outra ligação cruzada é autorizada para uso em alimentos, o éster de diamido do ácido adípico.

A maioria dos amidos alimentícios contém menos de uma ligação cruzada para cada 1.000 unidades  $\alpha$ -D-glicopiranosil. A tendência a cocções contínuas exige aumento da resistência ao cisalhamento e da estabilidade a superfícies quentes. As ligações cruzadas no amido também proporcionam estabilidade ao caráter espessante durante o armazenamento. Na esterilização de alimentos enlatados, em função de sua reduzida taxa de gelatinização e inchaço, os amidos com ligações cruzadas mantêm uma baixa viscosidade inicial, o tempo suficiente para facilitar a transferência rápida de calor e o alcance da temperatura necessários para que se proporcione uma esterilização uniforme, antes que o inchaço do grânulo confira as características desejadas de textura e viscosidade à suspensão. Amidos com ligações cruzadas são usados em sopas enlatadas, molhos, pudins e misturas para massas. As ligações cruzadas do amido de milho ceroso proporcionam às massas claras rigidez suficiente para que, quando usados em recheios de tortas, mantenham sua forma ao serem cortadas.

A despolimerização, a redução de viscosidade e o decréscimo da temperatura de formação de massa podem ser alcançados via oxidação com hipoclorito de sódio (cloro em solução alcalina). A oxidação também reduz a associação de moléculas de amilose, ou seja, resulta em alguma estabilização por meio da introdução de pequenas quantidades de grupos carboxilato e carbonil. Os amidos oxidados produzem géis mais moles e menos viscosos (quando comparados ao amido de origem), sendo usados para melhorar a adesão das massas de empanados de peixe e de carne e na panificação. Tratamentos brandos com hipoclorito, peróxido de hidrogênio ou permanganato de potássio apenas clareiam o amido e reduzem a contagem de microrganismos viáveis.

Os chamados amidos de cocção rápida são preparados tratando-se a suspensão de um amido nativo ou derivatizado com ácido mineral diluído e temperatura abaixo da de gelatinização. Quando se atinge a viscosidade desejada da pasta, o ácido é neutralizado e o produto é recuperado, lavado e seco. Mesmo quando apenas um pequeno número de ligações glicosídicas é hidrolisado, os grânulos se desintegram com mais facilidade e somente após um pequeno grau de inchaço. Os amidos modificados por ácidos formam géis mais claros e mais fortes, apesar de suas massas serem menos viscosas. Os amidos de cocção rápida são usados como formadores de filmes e adesivos em produtos como frutas carameladas, doces e sempre que se deseja um gel forte, por exemplo, em balas de goma, jujubas e em bolinhos de queijo processados.

Para se preparar géis fortes e estruturados, utiliza-se um amido de milho de alta amilose como amido de base.

Os amidos modificados de alimentos são desenvolvidos para aplicações específicas. Os amidos de milho, milho ceroso, batata, trigo, entre outros, podem ter suas propriedades controladas pela combinação da formação de ligações cruzadas, da estabilização e da hidrólise. A adesão, a clareza das soluções/pasta, a cor, a capacidade de estabilizar emulsões, a capacidade de formar filmes, a liberação de aromas, a velocidade de hidratação, a capacidade de retenção de umidade, a estabilidade a ácidos, a estabilidade ao calor e ao frio, a estabilidade às forças de cisalhamento e a temperatura necessária para cocção e viscosidade (massa fria e massa quente) são algumas das propriedades que podem ser controladas. Embora não se limitem a elas, algumas das características conferidas aos produtos alimentícios incluem palatabilidade, redução da migração de gordura, textura, brilho, estabilidade e pegajosidade.

Os amidos que são estabilizados e possuem ligações cruzadas são usados em alimentos enlatados, congelados, assados e desidratados. Em alimentos infantis e recheios de torta congelados, eles proporcionam longa vida de prateleira. Além disso, permitem que se mantenha a estabilidade de tortas de frutas e molhos congelados em longos períodos de armazenamento.

### 3.3.6.11 *Amido solúvel em água fria (pré-gelatinizado ou instantâneo)*

O amido que formou uma massa e foi seco, sem retrogradação excessiva, pode ser parcialmente redissolvido em água fria. Desse modo, ele é denominado pré-gelatinizado ou instantâneo. Esse amido foi gelatinizado, mas também houve formação de massa, ou seja, muitos grânulos foram destruídos, portanto, ele poderia ser chamado mais apropriadamente de amido pré-cozido. Existem duas formas básicas de se fazer produtos pré-gelatinizados. Em uma, a suspensão de amido é introduzida entre dois cilindros aquecidos com vapor, muito próximos e girando em sentidos contrários, em outra, são aplicados no alto de um cilindro simples aquecido com vapor. Em ambos os casos, a suspensão de amido é gelatinizada e transformada em massa quase instantaneamente, sendo que a massa que recobre os cilindros seca com rapidez. A película formada é então raspada dos cilindros e triturada até formar um pó. Os produtos resultantes são solúveis em água fria, podendo produzir dispersões viscosas, quando agitados com água em temperatura ambiente, embora costume ser necessário um pouco de aquecimento para que se atinja a viscosidade máxima. O segundo método de preparação utiliza extrusoras. Neste processo, o calor e o cisalhamento da extrusora gelatiniza e rompe os grânulos umedecidos. O extrusado expandido, vítreo e crocante obtido é moído até se tornar pó.

Tanto os amidos modificados como os não modificados podem ser usados para se fazer amidos pré-gelatinizados. Se forem usados amidos quimicamente modificados (Seção 3.3.6.10), as propriedades introduzidas pelas modificações são mantidas nos produtos pré-gelatinizados. Desse modo,

propriedades das massas como estabilidade a congelamento e descongelamento também podem ser características de amidos pré-gelatinizados. Os amidos com poucas ligações cruzadas e pré-gelatinizados são utilizados em sopas instantâneas, cobertura de *pizzas*, cereais matinais e aperitivos extrusados.

A vantagem dos amidos pré-gelatinizados é que eles podem ser usados sem cozimento. Como as gomas hidrossolúveis, o amido pré-gelatinizado e finamente moído forma pequenas partículas de gel quando adicionado à água, mas, quando for disperso e dissolvido de forma adequada, produzirá uma solução de alta viscosidade. Produtos com moagem mais grosseira se dispersam com mais facilidade produzindo dispersões de baixa viscosidade e com um aspecto granuloso ou de polpa, o que é desejável em alguns produtos. Muitos amidos pré-gelatinizados são usados em misturas secas, como misturas para pudim instantâneo. Eles se dispersam facilmente com alta agitação e cisalhamento ou quando misturados com açúcares ou outros ingredientes secos.

### 3.3.6.12 Amido dispersável em água fria

O amido granular que incha intensamente em água fria é produzido pelo aquecimento de um amido de milho comum, em 75-90% de etanol, ou em processo específico em atomizador. Esse produto também é classificado como amido pré-gelatinizado ou como amido instantâneo. A diferença entre ele e o amido pré-gelatinizado convencional é que, embora o arranjo cristalino e a birrefringência dos grânulos tenham sido destruídos, os grânulos permanecem intactos. Portanto, quando adicionados à água, eles incham como se tivessem sido cozidos. A dispersão feita por incorporação de amido dispersável, em soluções de açúcar ou xaropes de glicose com rápida agitação, pode ser moldada, uma vez que produz géis rígidos que podem ser fatiados. O resultado é uma goma doce. Os amidos dispersáveis em água fria também são utilizados na confecção de sobremesas e em misturas para massas de bolos que contenham sólidos como frutas (mirtilo) que, de outro modo, iriam para o fundo antes que a massa adquirisse consistência pelo aquecimento, durante o cozimento.

### 3.3.7 Celulose: estrutura e derivados [71]

A celulose é um homopolímero linear, insolúvel, de alta massa molecular, constituído de unidades repetidas de

$\beta$ -D-glicopiranosil, unidas por ligações glicosídicas (1 $\rightarrow$ 4) (Figura 3.46). As ligações axial  $\rightarrow$ equatorial (1 $\rightarrow$ 4), que unem as unidades  $\alpha$ -D-glicopiranosil das moléculas do polímero de amido, produzem uma estrutura helicoidal (uma  $\alpha$ -hélice). Em contrapartida, as ligações axial  $\rightarrow$ equatorial (1 $\rightarrow$ 4), que unem as unidades  $\beta$ -D-glicopiranosil das moléculas de celulose, originam uma estrutura plana em forma de fita, na qual cada unidade de glicopiranosil da cadeia está voltada para baixo, em comparação com as unidades precedentes e subsequentes. Em função de sua natureza plana e linear, as moléculas de celulose podem associar-se umas às outras por meio de pontes de hidrogênio, ao longo de extensas zonas, formando maços fibrosos e policristalinos. As zonas amorfas separam e conectam as zonas cristalinas. A celulose é insolúvel em água, pois, para que houvesse dissolução, a maioria de suas inúmeras pontes de hidrogênio deveria ser rompida ao mesmo tempo. No entanto, a celulose pode, por meio de derivatização, ser convertida em gomas hidrossolúveis.

A celulose e suas formas modificadas servem como fibra dietética, uma vez que não são digeridas e não contribuem com nutrientes e nem com calorias, ao passar pelo trato digestivo humano. As fibras dietéticas são importantes para a nutrição humana (ver Seção 3.4).

Celuloses purificadas, em pó, são disponíveis como ingrediente de alimentos. Uma celulose de alta qualidade pode ser obtida da madeira, após ter sido transformada em polpa e, em seguida, purificada. A pureza química não é necessária, uma vez que as paredes celulares celulósicas são componentes de todas as frutas e hortaliças. A contaminação microbiana, a cor, o aroma e o sabor da celulose em pó, usada em alimentos, são insignificantes. A celulose em pó é frequentemente adicionada ao pão para lhe acrescentar volume, sem adição de calorias. Os produtos panificados de baixa caloria, feitos com celulose em pó, não apenas têm seu conteúdo de fibra dietética aumentado, como permanecem úmidos e frescos por mais tempo.

#### 3.3.7.1 Celulose microcristalina [58]

A celulose purificada e insolúvel, denominada celulose microcristalina (MCC), é produzida por uma hidrólise parcial da polpa de celulose de madeira purificada, sendo que a hidrólise ocorre nas zonas amorfas, seguida pela separação dos microcristais liberados. As moléculas de celulose são cadeias lineares, relativamente rígidas, de cerca de 3.000 unidades

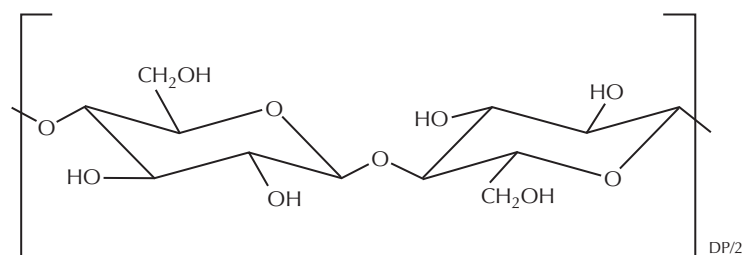


FIGURA 3.46 Celulose (unidade repetitiva).

de  $\beta$ -D-glicopiranosose, que se associam com facilidade a longas zonas de junção. Contudo, as cadeias lineares longas não são alinhadas ao longo de todo o seu comprimento. O fim da zona cristalina é simplesmente a separação das cadeias de celulose que sai de um estado de ordenamento a outro de maior aleatoriedade, formando as zonas amorfas. Quando a polpa de madeira purificada é hidrolisada com ácido, este penetra na região de baixa densidade, amorfa e hidratada, onde a cadeia do polímero tem maior liberdade de movimento, e efetua a clivagem hidrolítica da cadeia nessa região, liberando porções cristalinas individuais das extremidades.

Dois tipos de MCC são produzidos, ambos são estáveis tanto ao calor como a ácidos. A MCC em pó é produzida por atomização, a qual produz agregados porosos de microcristais. A MCC em pó é utilizada como transportador de aromas e agente antiendurecimento de queijo ralado. O segundo tipo, a MCC coloidal, pode ser dispersa em água e possui propriedades funcionais semelhantes às das gomas hidrossolúveis. Para se fazer a MCC coloidal, aplica-se uma energia mecânica considerável após a hidrólise, a fim de que haja separação das microfibrilas enfraquecidas e se forneça maior proporção de agregados de tamanho coloidal ( $<0,2 \mu\text{m}$  de diâmetro). Para se evitar que os agregados liguem-se novamente durante a secagem, são adicionados CMC de sódio (Seção 3.3.7.2), goma xantana (Seção 3.3.9) ou alginato de sódio (Seção 3.3.11). As gomas aniônicas auxiliam na redispersão e agem como barreiras à reassociação, pois conferem uma carga negativa estabilizadora às partículas.

As principais funções da MCC coloidal são estabilização de emulsões e espumas, em especial durante processamento com temperaturas elevadas; formação de géis com textura untuosa (a MCC não se dissolve nem forma zonas de junção intermoleculares; formação preferencial de uma rede de microcristais hidratados); fornecimento de estabilidade ao aquecimento a géis de pectina e de amido; substituição de gorduras e óleos em produtos como molhos para salada e sorvetes; e controle do crescimento de cristais de gelo. A celulose microcristalina estabiliza emulsões e espumas por se adsorver nas interfaces e reforçar as películas interfaciais. Trata-se de um ingrediente comum de sorvetes com gordura reduzida e de outros produtos gelados para sobremesa.

### 3.3.7.2 Carboximetilceluloses [14,33]

A carboximetilcelulose (Tabela 3.5) é ampla e extensivamente usada como goma para alimentos. O tratamento da polpa de madeira purificada, com hidróxido de sódio 18%, produz celulose alcalina. Quando esta reage com o sal sódico do ácido cloroacético, forma-se o sal sódico do éter carboximetílico (celulose- $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{Na}^+$ ). A maioria dos produtos comerciais de CMC possui um DS (ver Seção 3.3.6.10), variando de 0,4-0,8. O tipo mais vendido para uso como ingrediente alimentício apresenta DS de 0,7.

Uma vez que a CMC consiste de uma longa e relativamente rígida molécula com carga negativa, devido a seus numerosos grupos carboxílicos ionizados, a repulsão eletrostática faz com que essas moléculas, quando em solução, fiquem estendidas. Da mesma forma, as cadeias adjacentes

repelem umas às outras. Como consequência, as soluções de CMC tendem a ser, ao mesmo tempo, altamente viscosas e estáveis, estando é disponível em uma ampla faixa de graus de viscosidade. A CMC estabiliza dispersões de proteínas, particularmente perto do valor do pH isoeletrico da proteína.

### 3.3.7.3 Metilceluloses e hidroxipropilmetilceluloses [24,25]

Para se fazer metilceluloses (MC) (Tabela 3.5), trata-se a celulose alcalina com cloreto de metila para a introdução de grupos éter metílico (celulose- $\text{O}-\text{CH}_3$ ). Muitos membros dessa família de gomas também contêm grupos éter hidroxipropílicos (celulose- $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ ). As hidroxipropilmetilceluloses (HPMCs) são feitas pela reação de celuloses alcalinas com óxido de propileno e cloreto de metila. O DS com grupos éter metílico das metilceluloses comerciais varia de 1,1 a 2,2. Os moles de substituição (MS)\* com grupos éter hidroxipropílicos, em HPMCs comerciais, variam de 0,02 a 0,3 (os membros MC e HPMC dessa família de gomas costumam ser denominados simplesmente como MCs). Ambos os produtos são solúveis em água fria, pois as protrusões dos grupos éter metílicos e hidroxipropílicos, ao longo das cadeias, previnem a associação intermolecular característica da celulose.

A adição dos poucos grupos éter distribuídos ao longo das cadeias aumenta a solubilidade em água, mas também diminui a hidratação da cadeia, pela substituição dos grupos hidroxila que ligam a água por grupos éter menos polares, conferindo aos membros dessa família de gomas características únicas. Os grupos éter restringem a solvatação das cadeias a ponto de deixá-las no limite da solubilidade em água. Quando uma solução aquosa é aquecida, as moléculas de água que estão hidratando o polímero se dissociam da cadeia e a hidratação é diminuída o suficiente para que as associações intermoleculares aumentem (provavelmente por forças de van der Waals) e ocorra gelificação. A diminuição da temperatura do gel permite que as moléculas se hidratem e se dissolvam novamente, assim a gelificação é reversível.

Em função da presença dos grupos éter, as cadeias de gomas têm uma certa ação na superfície, absorvendo nas interfaces, o que ajuda a estabilizar as emulsões e as espumas. As MCs também podem ser usadas para reduzir a quantidade de gorduras em alimentos, por dois mecanismos: (1) proporcionam propriedades semelhantes à gordura, de modo que o conteúdo de gordura de um alimento pode ser reduzido e (2) reduzem a adsorção de gorduras em alimentos ao serem fritos, pois a estrutura de gel produzida pela termogelificação confere uma barreira ao óleo, mantendo a umidade e agindo como ligante.

\* Os moles de substituição, ou substituição molar (MS), indicam o número médio de moles dos substituintes ligados à unidade glicosil de um polisacarídeo. Pelo fato de a reação de um grupo hidroxila com o óxido de propileno criar um novo grupo hidroxila, com o qual o óxido de propileno pode reagir mais tarde, podem formar-se cadeias de poli (óxido de propileno), cada uma terminada com um grupo hidroxila livre. Uma vez que mais de três moles de óxido de propileno podem reagir com uma única unidade hexopiranosídica, o valor de MS é mais usado que o de DS.

### 3.3.8 Gomas guar e locuste [27,28,38]

A goma guar e a goma locuste (LBGs) são importantes espessantes polissacarídicos (Tabela 3.5). Entre as gomas naturais comercializadas, a goma guar produz a mais alta viscosidade. Ambas as gomas são obtidas pela moagem do endosperma de sementes. O principal componente dos endospermas é uma galactomanana. As galactomananas consistem de uma cadeia principal de unidades de  $\beta$ -D-manopiranosil unidas por ligações (1 $\rightarrow$ 4) a ramificações de uma única unidade de  $\alpha$ -D-galactopiranosil, ligadas na posição O-6 (Figura 3.47). O polissacarídeo específico que compõe a goma guar é a guarana, na qual cerca da metade das unidades D-manopiranosil da cadeia principal contém uma unidade  $\alpha$ -D-galactopiranosil.

A galactomanana da LBG tem menos ramificações do que a guarana. Sua estrutura é mais irregular, com longos trechos de cerca de 80 unidades de D-manosil, sem derivações, alternando com seções de cerca de 50 unidades, nas quais a maioria das unidades da cadeia principal tem um grupo  $\alpha$ -D-galactopiranosil, conectado a suas posições O-6 por ligações glicosídicas.

Pela diferença em suas estruturas, as gomas guar e LBG possuem diferentes propriedades físicas, apesar de ambas serem galactomananas e serem compostas de cadeias longas e um tanto rígidas, que produzem soluções de alta viscosidade. Como a guarana tem suas unidades galactosil dispostas de maneira bastante regular ao longo da cadeia, há poucos locais adequados para a formação de zonas de junção. No entanto, a LBG com suas longas seções de “cadeias nuas”, pode formar zonas de junção. As moléculas de LBG interagem com as hélices de xantana (Figura 3.48; Seção 3.3.9) e de carragenana (Seção 3.3.10) formando zonas de junção e géis rígidos.

A goma guar proporciona espessamento econômico em um grande número de alimentos. Ela é bastante utilizada com outras gomas alimentícias, por exemplo, em sorvetes, nos quais é frequentemente usada em combinação com CMC (Seção 3.3.7.2), carragenana (Seção 3.3.10) e LBG.

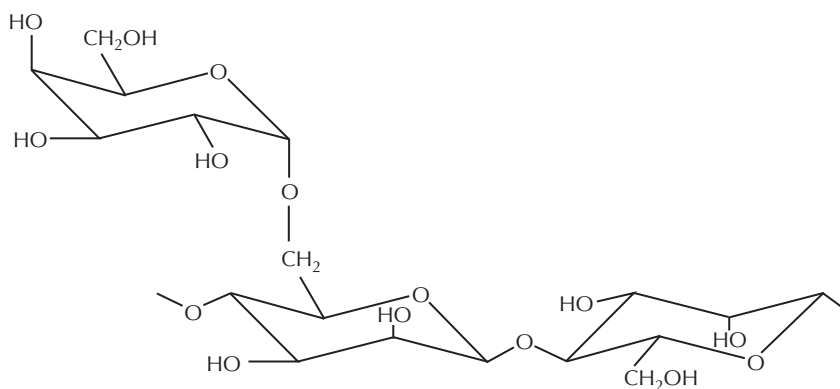


FIGURA 3.47 Segmento representativo de uma molécula de galactomanana.

As gomas guar e LBG são encontradas nos mesmos produtos. Cerca de 85% da LBG é usada em produtos lácteos e sobremesas congeladas. Ela raramente é usada sozinha, sendo usada, de preferência, em combinação com outras gomas, tais como CMC, carragenana, xantana e goma guar. É usada em combinação com  $\kappa$ -carragenana e xantana para aproveitamento do fenômeno sinérgico de formação de gel. Sua concentração típica de utilização é de 0,05 a 0,25%.

### 3.3.9 Goma xantana [32,47]

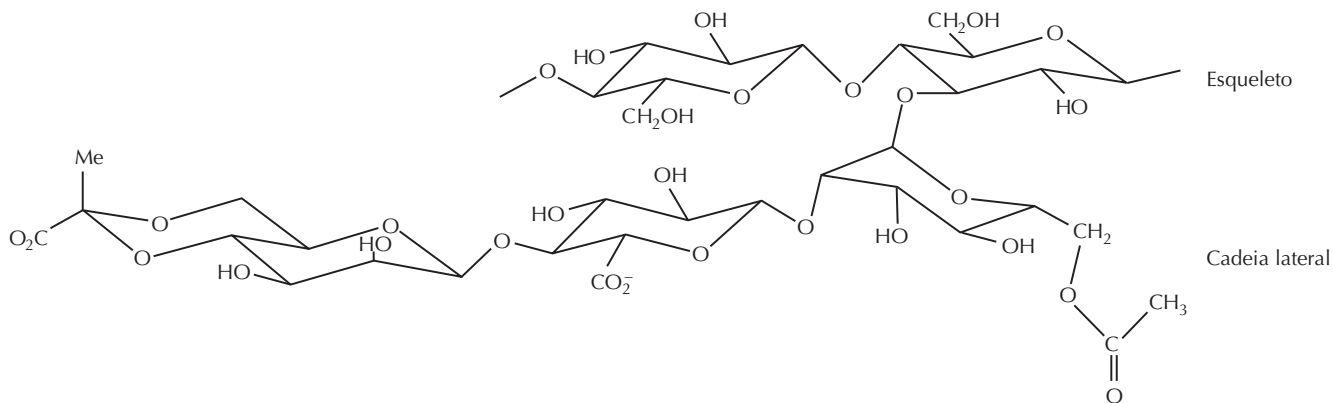
A *Xanthomonas campestris*, uma bactéria muito encontrada nas folhas das plantas da família da couve, produz um polissacarídeo, denominado xantana, que é produzido em grandes fermentadores, sendo muito utilizado como goma alimentícia. Esse polissacarídeo é conhecido comercialmente como goma xantana (Tabela 3.5).

A goma xantana tem uma cadeia principal idêntica à da celulose (Figura 3.48; compare com a Figura 3.46). Na molécula de xantana, cada duas unidades de  $\beta$ -D-glicopiranosil da cadeia principal de celulose possuem ligado, na posição O-3, uma unidade trissacarídica, a  $\beta$ -D-manopiranosil-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glicopiranosil-(1 $\rightarrow$ 2)-6-O-acetil- $\beta$ -D-manopiranosil.\* Cerca da metade das unidades terminais de  $\beta$ -D-manopiranosil possui ácido pirúvico ligado a um acetal 4,6-cíclico. As cadeias de trissacarídeos laterais interagem com a cadeia principal, tornando a molécula bastante rígida. É provável que a massa molecular seja da ordem de  $2 \times 10^6$ , embora valores muito maiores, possivelmente devido à agregação, tenham sido relatados.

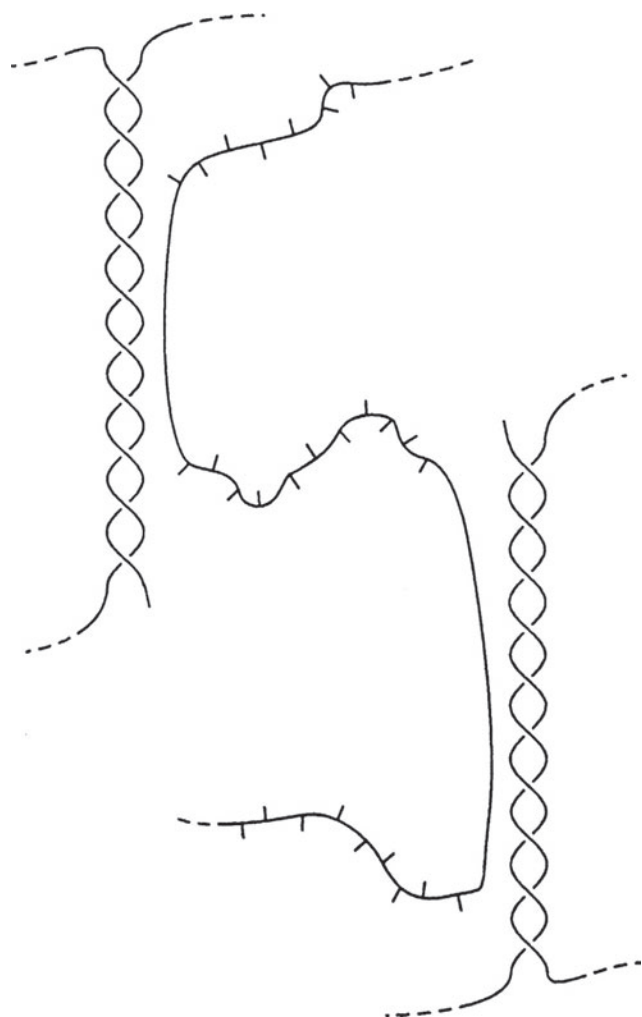
A goma xantana interage com a goma guar de forma sinérgica, para produzir aumento de viscosidade da solução. A interação com LBG produz um gel termorreversível (Figura 3.49).

A xantana é muito usada como goma alimentícia devido às características importantes a seguir: ela é solúvel tanto em água quente como em água fria; produz alta viscosidade na

\* Os heteroglicanos de bactérias, diferente dos heteroglicanos de plantas, possuem estruturas regulares de unidades repetidas.



**FIGURA 3.48** Estrutura da unidade repetitiva do pentassacarídeo da xantana. Observe a unidade 4,6-O-piruvil-D-manopiranosil na extremidade não redutora, ao lado da cadeia do trissacarídeo. Normalmente, cerca da metade das cadeias laterais é piruvilada.



**FIGURA 3.49** Representação da interação hipotética de uma molécula de goma locuste com porções de dupla hélice de moléculas de goma xantana ou carragenana, formando uma rede tridimensional e um gel.

solução, em baixas concentrações; não há mudanças perceptíveis na viscosidade da solução na faixa de temperatura de 0 a 100°C, o que a torna única entre as gomas alimentícias; é

solúvel e estável em soluções ácidas; possui excelente compatibilidade com sal; forma gel quando usada em combinação com a LBG; é um notável estabilizante de suspensões

e emulsões; e confere estabilidade a produtos submetidos a congelamento e descongelamento. As propriedades incomuns e muito úteis da goma xantana resultam, sem dúvida, de sua rigidez estrutural e da forma estendida de suas moléculas que, por sua vez, resultam de sua cadeia linear do tipo celulósico, que é estirada e mantida rígida pelas cadeias laterais aniônicas trissacarídicas.

A goma xantana é ideal para estabilizar dispersões aquosas, suspensões e emulsões. Como a viscosidade de suas soluções se altera muito pouco com a temperatura, ou seja, suas soluções não se tornam mais espessas quando resfriadas, ela é insubstituível para espessar e estabilizar alguns produtos, como molhos de salada e calda de chocolate, os quais necessitam fluir de forma fácil quando retirados do refrigerador ou em temperatura ambiente, ou outros molhos, os quais não devem tornar-se muito espessos quando estão frios, nem se tornarem líquidos demais quando quentes. Nos molhos de salada, além de espessante, essa goma serve como estabilizador da suspensão de partículas e da emulsão do óleo em água. Ela também é usada como espessante e agente de suspensão em molhos sem óleo (de baixas calorías). Em molhos com ou sem óleo, a goma xantana é quase sempre usada em combinação com alginato de propileno glicol (PGA) (Seção 3.3.11). O PGA diminui a viscosidade dos sistemas que contêm goma xantana e reduz sua pseudoplasticidade. Juntos, eles conferem a fluidez desejada, associada à pseudoplasticidade própria da xantana e a sensação de cremosidade relacionada à solução não pseudoplástica.

### 3.3.10 Carragenanas, agar e furcellaranas [22,57]

O termo carragenana se refere ao grupo ou a família de galactanas sulfatadas extraídas de algas vermelhas com soluções alcalinas. Normalmente, o sal sódico é produzido a partir de carragenanas. As carragenanas são misturas de várias galactanas sulfatadas relacionadas (Table 3.5). Elas são cadeias lineares de unidades D-galactopiranosil unidas com ligações (1→3)- $\alpha$ -D- e (1→4)- $\beta$ -D-glicosídicas alternadas, sendo que a maioria das unidades de açúcar apresenta um ou dois grupos semiéster sulfato esterificados no grupo hidroxila dos átomos de carbono C-2 e/ou C-6. Isso resulta em um conteúdo de sulfato que varia de 15 a 40%. As unidades costumam conter um anel 3,6-anidro. As principais estruturas (Figura 3.50) são denominadas carragenanas kappa ( $\kappa$ ), iota ( $\iota$ ) e lambda ( $\lambda$ ). As unidades dissacarídicas mostradas na Figura 3.50 representam os blocos constituintes predominantes de cada tipo, mas não são necessariamente unidades estruturais repetidas. As carragenanas, da forma como são extraídas, são misturas de polisacarídeos não homogêneos. As carragenanas comerciais, das quais podem obter-se mais de 100 a partir de um único fornecedor para aplicações diferentes, contêm diferentes proporções dos três principais tipos estruturais (*kappa*, *iota* e *lambda*), produzidos com misturas de espécies de algas vermelhas. Para a obtenção do produto em pó, podem ser adicionadas outras substâncias, como íons potássio e açúcar (para a padronização).

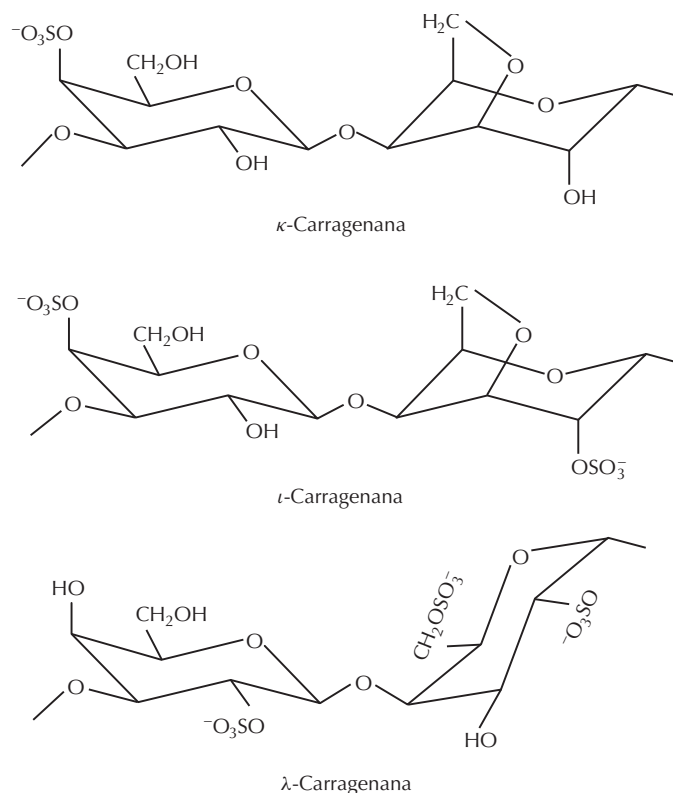


FIGURA 3.50 Estruturas unitárias idealizadas das carragenanas dos tipos  $\kappa$ ,  $\iota$ , e  $\lambda$ .

As carragenanas comerciais se dissolvem em água para formar soluções bastante viscosas. A viscosidade é relativamente estável, em uma ampla faixa de valores de pH, pois os grupos semiéster sulfato estão sempre ionizados, mesmo sob condições muito ácidas, conferindo às moléculas uma carga negativa. No entanto, pelo fato das carragenanas poderem despolimerizar-se em soluções ácidas aquecidas, essas condições devem ser evitadas quando na utilização de carragenanas comerciais.

Os segmentos de moléculas de carragenanas dos tipos *kappa* e *iota* existem sob a forma de duplas hélices de cadeias paralelas. Na presença dos íons cálcio ou potássio, formam-se géis termorreversíveis pelo resfriamento de uma solução quente que contém segmentos de dupla hélice. A gelificação pode acontecer em concentrações tão baixas quanto 0,5%. Quando soluções de carragenanas do tipo *kappa* são resfriadas na presença de íons potássio, forma-se um gel rígido e quebradiço. Os íons cálcio são menos eficazes para causar gelificação. Juntos, os íons cálcio e potássio produzem um gel bastante forte. Os géis mais fortes feitos com base nas carragenanas são produzidos a partir das carragenanas do tipo *kappa*. Esses géis tendem à sinerese conforme as zonas de junção crescem em comprimento dentro da estrutura. A presença de outras gomas retarda esse processo.

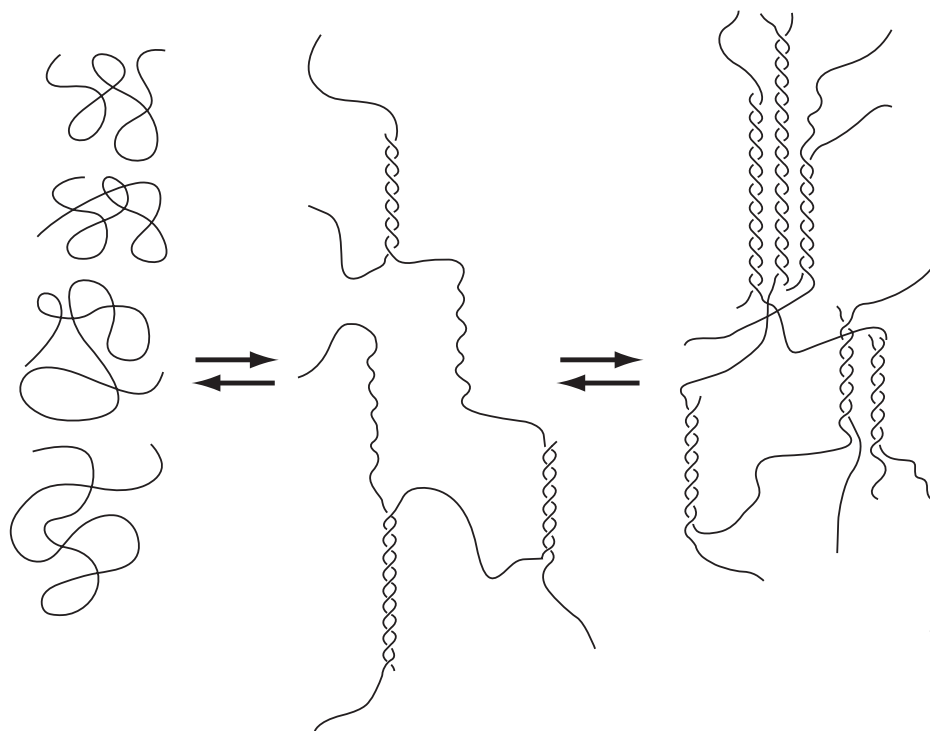
As carragenanas do tipo *iota* são um pouco mais solúveis que as do tipo *kappa*, mas, novamente, apenas a forma de sal sódico é solúvel em água fria. As carragenanas do tipo *iota* gelificam melhor com íons cálcio. O gel resultante é macio e resiliente, possui boa estabilidade no congelamento e no

descongelamento, e não sofre sinerese, provavelmente pelo fato de as carragenanas do tipo *iota* serem mais hidrofílicas e formarem menos zonas de junção que as do tipo *kappa*.

Durante o resfriamento de soluções de carragenanas do tipo *kappa* ou *iota* ocorre gelificação, pois as moléculas lineares não são capazes de formar hélices duplas contínuas devido à presença de irregularidades estruturais. As porções de hélices lineares se associam, então, para formar um gel tridimensional na presença do cátion apropriado (Figura 3.51). Todos os sais das carragenanas do tipo *lambda* são solúveis e não gelificam.

Nas condições em que segmentos de dupla hélice estão presentes, as moléculas de carragenanas, particularmente as do tipo *kappa*, formam zonas de junção com os segmentos descobertos de LBG para produzir géis rígidos, quebradiços e que sofrem sinerese. Essa gelificação ocorre em uma concentração um terço da necessária para que se forme um gel puro de carragenana do tipo *kappa*.

As carragenanas são usadas com frequência em função de sua capacidade de formar géis com leite e água. As misturas dos tipos de carragenanas são usadas para se obter diversos produtos que são padronizados com quantidades variáveis de sacarose, glicose (dextrose), sais tamponantes ou promotores de gelificação, tais como cloreto de potássio. Os produtos comerciais disponíveis formam vários géis: claros ou turvos, rígidos ou elásticos, duros ou macios, termoes-táveis ou termicamente reversíveis e os que sofrem ou não sinerese. Os géis de carragenanas não necessitam de refrigeração, pois não fundem em temperatura ambiente. Eles são estáveis ao congelamento e ao descongelamento.



**FIGURA 3.51** Representação do mecanismo hipotético da gelificação de carragenanas dos tipos  $\kappa$  e  $i$ . Em uma solução aquecida, as moléculas do polímero estão em estado enovelado. À medida que a solução é resfriada, elas se entrelaçam em estruturas de dupla hélice. Conforme a solução é resfriada, acredita-se que as duplas hélices acomodem-se juntas, com a ajuda de íons potássio e cálcio.



Uma propriedade útil das carragenanas é sua reatividade com proteínas, em especial as do leite. As carragenanas do tipo *kappa* formam complexos com as micelas de *k*-caseína do leite, formando um gel fraco, tixotrópico e que pode ser vertido. O efeito espessante das  $\kappa$ -carragenanas é 5–10 vezes maior no leite do que na água. Essa propriedade é usada na preparação do chocolate ao leite, na qual um gel de estrutura tixotrópica previne a precipitação das partículas de cacau. A estabilização requer somente cerca de 0,025% de goma. Essa propriedade também é utilizada na preparação de sorvetes, leite evaporado, fórmulas infantis, creme batido estável a congelamento e descongelamento e de emulsões nas quais a gordura do leite é substituída por óleo vegetal.

O efeito sinérgico entre a  $\kappa$ -carragenana e a LBG (Figura 3.49) produz géis com maior elasticidade e força e com menos sinerese que os feitos apenas com  $\kappa$ -carragenato de potássio. Se comparada com a carragenana do tipo *kappa* isolada, a combinação  $\kappa$ -carragenana-LBG proporciona maior estabilização e retenção de bolhas de ar em sorvetes, mas, também, aderência um tanto demasiada, de modo que se adiciona goma guar para suavização da estrutura do gel.

Presuntos e fiambres de aves resfriados absorvem entre 20–80% mais de salmoura quando contêm 1-2% de carragenana do tipo *kappa*. O revestimento de carnes com carragenanas serve como barreira mecânica de proteção e como veículo para temperos e aromas. A carragenana é, algumas vezes, adicionada aos substitutos de carne feitos a partir de caseína e proteínas vegetais. A carragenana é usada em retenção de água e manutenção de seu conteúdo e, por consequência, manutenção da maciez de produtos à base de carne, tais como salsichas, durante o cozimento. A adição de uma carragenana dos tipos *kappa* ou *iota*, na forma de  $\text{Na}^+$  ou de carragenana PES/PNG (*Processed Euchema seaweed/Philippine natural grade* – ver próximo parágrafo), à carne bovina moída, de baixo teor de gordura, melhora a textura e a qualidade do hambúrguer. Normalmente, a gordura tem o propósito de manter a maciez, porém, devido ao poder de ligação da carragenana com proteínas e sua alta afinidade pela água, as carragenanas podem ser usadas para substituir, em parte, essa função da gordura animal natural, em produtos magros.

Existe também uma farinha de algas modificada com álcalis, antigamente denominada carragenana PES ou PNG, que hoje é chamada, com frequência, apenas como carragenana. Para se preparar a carragenana PES/PNG, as algas vermelhas são tratadas com uma solução de hidróxido de potássio. Como os sais de potássio dos tipos de carragenanas encontradas nessas algas são insolúveis, as moléculas de carragenanas não são solubilizadas e nem extraídas. Os componentes solúveis de baixo peso molecular são removidos principalmente das algas durante esse tratamento. A alga remanescente é seca e moída, formando um pó. A carragenana PES/PNG é, portanto, um material composto que contém não apenas moléculas de carragenana que seriam extraídas com hidróxido de sódio, mas também outros materiais da parede celular.

Dois outras gomas alimentícias, o agar e a furcellarana (também chamada agar dinamarquês), também são oriundas de algas vermelhas, apresentando estruturas e propriedades

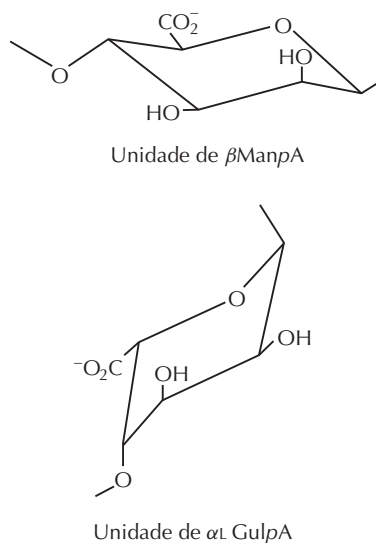
que são estreitamente relacionadas às das carragenanas. Da mesma forma que a gelana (Seção 3.3.13), o uso principal do agar é em misturas para massas, nas quais é adicionado para manutenção da umidade do produto final, sem que se aumente a viscosidade da massa inicial (pelo fato de não ser solúvel em água em temperatura ambiente).

### 3.3.11 Alginatos [11,34]

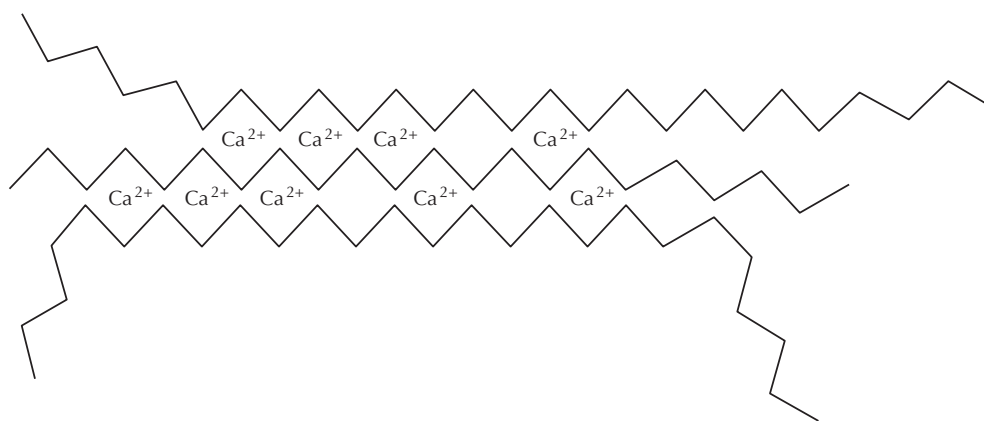
O alginato comercial é um sal, com mais frequência um sal de sódio, de um ácido poliurônico linear, o ácido algínico, obtido de algas marrons (Tabela 3.5). O ácido algínico é composto de duas unidades monoméricas, de ácido  $\beta$ -D-manopiranosilurônico e de ácido  $\alpha$ -L-gulopiranosilurônico. Esses dois monômeros ocorrem em regiões homogêneas (compostas exclusivamente de uma unidade ou de outra) e em regiões de unidades mistas. Os segmentos que contêm apenas unidades de D-manuronopiranosil são denominadas Blocos M, e os que contêm somente unidades L-guluronopiranosil são denominados Blocos G. As unidades D-manuronopiranosil encontram-se na conformação  ${}^4C_1$ , enquanto as unidades L-guluronopiranosil encontram-se na conformação  ${}^1C_4$  (ver Seção 3.1.2; Figura 3.52), as quais conferem aos diferentes blocos conformações de cadeias diferentes. As regiões de Blocos M são achatadas e semelhantes a uma fita, semelhante à conformação da celulose (ver Seção 3.3.7) devido à ligação equatorial  $\rightarrow$  equatorial. As regiões de Blocos G apresentam conformação pregueada, como resultado de suas ligações glicosídicas axial  $\rightarrow$  axial. As diferentes porcentagens dos diferentes segmentos de blocos fazem com que os alginatos, de diferentes algas, tenham propriedades variadas. Alginatos com maior conteúdo de Blocos G produzem géis de maior força.

As soluções de alginato de sódio são altamente viscosas. O sal de cálcio dos alginatos é insolúvel. A insolubilidade resulta das interações entre os íons cálcio e as regiões de Blocos G da cadeia. As aberturas formadas entre duas cadeias de Blocos G são cavidades que fixam íons cálcio. O resultado é uma zona de junção que tem sido denominada como arranjo em “caixa de ovo”, sendo que os íons cálcio são comparáveis a ovos dentro de cavidades de caixas (Figura 3.53). A força do gel depende do conteúdo de Blocos G no alginato usado e da concentração de íons cálcio.

Os alginatos de propileno glicol (PGAs) são feitos pela reação de ácido algínico com óxido de propileno, para produzir um éster parcial com 50-85% de grupos carboxila esterificados. As soluções de PGAs são muito menos sensíveis a baixos valores de pH e a cátions polivalentes, incluindo íons cálcio e proteínas, do que as soluções de alginatos não esterificados, pois os grupos carboxila esterificados não podem ser ionizados. Além disso, o grupo propileno glicol introduz uma “protuberância” na cadeia, a qual previne a associação estreita entre as cadeias. Portanto, as soluções de PGAs são estáveis. Devido à tolerância aos íons cálcio, os PGAs podem ser usados em produtos lácteos. Os grupos hidrofóbicos do propileno glicol também conferem à molécula uma leve atividade interfacial, ou seja, propriedades espumantes, emulsificantes e estabilizadoras de emulsão. O PGA é usado



**FIGURA 3.52** Unidades de ácido  $\beta$ -D-manopiranosilurônico ( $\beta$ ManpA), na conformação  ${}^4C_1$ , e  $\alpha$ -L-gulopiranosilurônico ( $\alpha$ L GulpA), na conformação  ${}^1C_4$ .



**FIGURA 3.53** Representação da formação proposta para uma junção entre regiões de Blocos G de três moléculas de alginato, promovida por íons cálcio.

quando se deseja estabilidade diante de ácidos, não reatividade com íons cálcio (p. ex., em produtos lácteos) ou sua propriedade tensoativa. Dessa forma, ele é usado como espessante em molhos para saladas (Tabela 3.5). Em molhos de baixa caloria, ele costuma ser usado em associação à goma xantana (Seção 3.3.9).

Os sais de alginatos são usados com mais frequência como ingredientes de alimentos, em decorrência de sua capacidade de formar géis. No entanto, eles podem ser usados para conferir alta viscosidade em baixas concentrações, sendo particularmente eficazes na presença de baixa concentração de íons cálcio. Se o PGA é usado, algumas ligações cruzadas de íons cálcio ainda ocorrem nas cadeias, por meio dos grupos carboxilados restantes, resultando em espessamento (mais do que gelificação) das soluções.

Os géis de alginato de cálcio são obtidos por preparação por difusão, preparação interna e preparação por resfriamento. A preparação por difusão pode ser usada na preparação

de alimentos estruturados. Um bom exemplo são as tiras moldadas de pimenta. Na produção de tiras de pimenta para o recheio de azeitonas verdes, o homogenizado de pimenta é primeiro misturado com água, a qual contém uma pequena quantidade de goma guar, como espessante imediato e, em seguida, com alginato de sódio. A mistura é bombeada para uma correia transportadora, sendo gelificada pela adição de íons cálcio. A lâmina gelificada é cortada em tiras finas que são introduzidas nas azeitonas. A preparação interna, usada para produtos à base de frutas e seus análogos, envolve a liberação lenta de íons cálcio para dentro da mistura. A liberação lenta é obtida pela ação combinada de um ácido orgânico levemente solúvel e de um sequestrante de sal de cálcio insolúvel. A preparação por resfriamento envolve a mistura de componentes necessários à formação de um gel em temperatura acima de sua temperatura de fusão, para que a mistura ganhe forma ao ser resfriada. Os géis de alginato são razoavelmente termoestáveis e apresentam pouca ou ne-

nhuma sinerese. Diferente dos géis de gelatina, os de alginato não são termorreversíveis e, semelhantemente aos géis de carragenanas, não necessitam de refrigeração, podendo ser usados como géis de sobremesas que não fundem, mesmo em altas temperaturas ambientais. No entanto, eles não fundem na boca como os géis de gelatina.

O ácido algínico, ou seja, uma solução de alginato cujo pH foi diminuído, com e sem a adição de íons cálcio, é empregado na preparação de géis macios, tixotrópicos e que não fundem (Tabela 3.5).

### 3.3.12 Pectinas [10,49]

As pectinas comerciais são galacturonoglicanos (ácidos poli[ $\alpha$ -D-galactopiranosilurônico]) com conteúdo variado de grupos éster metílico (Tabela 3.5). As moléculas nativas, presentes nas paredes celulares e nas camadas intercelulares de todas as plantas, a partir das quais as pectinas comerciais são obtidas, são moléculas mais complexas, as quais são convertidas em galacturonoglicanos metil esterificados durante extração com ácido. A pectina comercial é obtida da casca de frutas cítricas e do bagaço de maçã. A pectina das cascas de limão e lima é, em geral, a mais fácil de ser isolada e a de mais alta qualidade. As pectinas possuem uma capacidade única de formar géis espalháveis, na presença de açúcar e ácido, ou na presença de íons cálcio, sendo usadas principalmente nesses tipos de aplicações.

A composição e as propriedades das pectinas variam de acordo com sua fonte de obtenção, o processo usado durante a preparação e os tratamentos subsequentes. Durante a extração com ácido fraco, ocorre um pouco de despolimerização e hidrólise dos grupos éster metílico. Portanto, o termo pectina indica uma família de compostos. Esse termo é usado, em sentido geral, para designar as preparações poli (ácido galacturônico)(galacturonoglicano) solúveis em água, com conteúdos éster metílico e graus de neutralização variados, capazes de formar géis. Em todas as pectinas naturais, alguns dos grupos carboxila são encontradas sob a forma de éster metílico. Dependendo das condições de manufatura, os grupos restantes de ácido carboxílico livre podem ser parcial ou completamente neutralizados, ou seja, parcial ou totalmente presentes como sódio, potássio ou grupos carboxilato de amônio. Em geral, eles estão presentes sob a forma de sal de sódio.

Por definição, preparações nas quais mais da metade dos grupos carboxila encontra-se sob a forma de éster metílico ( $-\text{COOCH}_3$ ) são classificadas como pectinas (Figura 3.54) de alto grau de metoxilação (HM); o restante dos grupos carboxila estão presentes como uma mistura de formas de ácido livre ( $-\text{COOH}$ ) e de sal (p. ex.,  $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ ). Preparações

nas quais menos da metade dos grupos carboxila encontra-se sob a forma éster metílico são chamadas de pectinas de baixo grau de metoxilação (LM). A porcentagem de grupos carboxila esterificados com metanol constitui o grau de esterificação (DE) ou o grau de metilação (DM). O tratamento de uma preparação de pectina com amônia (frequentemente dissolvida em metanol) converte alguns dos grupos éster metílico em grupos carboxiamida (15-25%). Nesse processo, forma-se uma pectina LM (por definição). Esses produtos são conhecidos como pectinas LM amidadas.

A estrutura principal e fundamental de todas as moléculas de pectina é uma cadeia linear de unidades de ácido  $\alpha$ -D-galactopiranosilurônico unidas por ligações 1 $\rightarrow$ 4. Os açúcares neutros, principalmente a L-ramnose, também estão presentes. Nas pectinas cítricas e de maçã, as unidades  $\alpha$ -L-ramnopiranosil estão inseridas na cadeia polissacarídica, em intervalos bastante regulares. As unidades inseridas de  $\alpha$ -L-ramnopiranosil podem proporcionar as irregularidades estruturais necessárias para limitar o tamanho das zonas de junção e, assim, a gelificação efetiva (em oposição à precipitação/insolubilidade completa). Pelo menos algumas pectinas contêm cadeias de arabinogalactanas ramificadas e/ou pequenas cadeias laterais compostas de unidades D-xilosil, unidas por ligações covalentes. A presença de cadeias laterais também pode ser um fator que limita a extensão da associação de cadeias. As zonas de junção são formadas entre cadeias regulares e não ramificadas de pectina, quando as cargas negativas dos grupos carboxilato são removidas (adição de ácido), quando a hidratação das moléculas é reduzida (pela adição de um co-soluto, quase sempre um açúcar, a uma solução de pectina HM) e/ou quando cadeias poliméricas são unidas por pontes de cátions cálcio.

As soluções de pectina de alto teor de metoxilação gelificam quando há ácido e açúcar em quantidade suficiente. À medida que o pH de uma solução de pectina diminui, os grupos carboxilato, altamente hidratados e carregados, são convertidos em grupos não carregados e apenas levemente hidratados. Como resultado da perda de algumas de suas cargas e de sua hidratação, as moléculas poliméricas podem então associar-se, em porções ao longo de seu comprimento, formando junções e uma rede de cadeias poliméricas que aprisionam a solução aquosa de moléculas de soluto. A formação de zonas de junção é favorecida pela presença de alta concentração (~65%, pelo menos 55%) de açúcar, o qual compete com as moléculas de pectina pelas moléculas de água, reduzindo a hidratação das cadeias e permitindo que elas interajam umas com as outras.

As soluções de pectinas de baixo grau de metoxilação gelificam apenas na presença de cátions divalentes que proporcionam pontes cruzadas. O aumento da concentração de

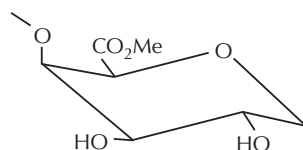


FIGURA 3.54 Unidade monomérica predominante de uma pectina com alto grau de metilação.

cátions divalentes (apenas o íon cálcio é usado em aplicações alimentícias) aumenta a temperatura de gelificação e a força do gel. O mesmo modelo geral de “caixa de ovo”, usado para descrever a formação de géis de alginato de cálcio (Seção 3.3.11), é usado para explicar a gelificação de soluções de pectinas LM (padrão e amidadas), produzidas pela adição de íons cálcio. Como não necessita de açúcar para a gelificação, a pectina LM é usada na confecção de geleias e marmeladas com baixo teor de açúcar.

### 3.3.13 Goma gelana [44]

A gelana, conhecida comercialmente como goma gelana (Tabela 3.5), é um polissacarídeo extracelular aniônico produzido pela bactéria *Sphingomonas elodea*. A molécula de gelana é linear e composta de unidades  $\beta$ -D-glicopiranosil,  $\beta$ -D-glicuronopiranosil e  $\alpha$ -L-ramnopiranosil em uma razão molar de 2:1:1. A gelana nativa (também chamada de gelana rica em acil) contém dois grupos éster, um grupo acetil e um grupo gliceril, todos na mesma unidade glicosil. Há, em média, um grupo éster glicerato para cada unidade tetrassacarídica repetida e um grupo éster acetato para cada duas unidades repetidas.

Parte da gelana é desesterificada pelo tratamento com álcali. A remoção dos grupos acil causa efeitos drásticos sobre as propriedades do gel de gelana. A forma desesterificada é conhecida como gelana pobre em acil. A estrutura de sua unidade tetrassacarídica repetida é  $\rightarrow 4$ - $\alpha$ -L-Rhap-(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ GlcA-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ GlcA-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ GlcA-(1 $\rightarrow$ 3). Três formas básicas de gomas estão disponíveis: ricas em acil (nativa), pobres em acil clarificadas e pobres em acil não clarificadas. A maior parte da gelana usada em produtos alimentícios é a do tipo pobre em acil clarificada. A mistura dos tipos rica e pobre em acil resulta em produtos com propriedades intermediárias.

A gelana pode formar géis com cátions monovalentes e divalentes, sendo que os divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ) são cerca de 10 vezes mais eficazes. Os géis podem ser formados com concentrações de goma tão baixas quanto 0,05% (99,95% de água). A gelificação costuma ser afetada pelo resfriamento de uma solução quente que contém o cátion necessário. O cisalhamento durante o resfriamento de uma solução de gelana quente previne a ocorrência do mecanismo normal de gelificação, produzindo um fluido suave, homogêneo e tixotrópico (um gel que pode ser vertido), o qual estabiliza emulsões e suspensões de forma bastante efetiva. A agitação suave de um gel fraco de gelana também alterará sua estrutura e o transformará em um fluido suave, tixotrópico e que pode ser vertido com excelentes propriedades de emulsão e estabilização de suspensões.

Os tipos de gelana pobre em acil formam géis firmes, quebradiços e não elásticos (com texturas similares aos géis feitos com agar e  $\kappa$ -carragenana). Os tipos ricos em acil (nativos) formam géis macios, elásticos, não quebradiços (com texturas similares às dos géis feitos com misturas de goma xantana e LBG). Géis com texturas intermediárias podem ser obtidos pela mistura dos dois tipos básicos de gelana.

Quando a gelana é usada como ingrediente em misturas para massas, ela não se hidrata muito em temperatura ambiente, nem aumenta a viscosidade da massa inicial. No entanto, ela se hidrata sob aquecimento, retendo a umidade no produto cozido. A gelana é usada na formulação de barras nutricionais devido a sua capacidade de retenção de umidade. A capacidade de suas soluções permanecerem suspensas em baixa concentração (sem produzir alta viscosidade) torna a gelana útil em bebidas nutricionais e dietéticas.

### 3.3.14 Goma curdlana [37]

A curdlana é um polissacarídeo bacteriano produzido pela *Agrobacterium biovar* (Tabela 3.5). Trata-se de um  $\beta$ -glicano com ligações 1,3 que possui a propriedade ímpar de formar géis quando as soluções são aquecidas. A curdlana forma dois tipos de géis que diferem em termorreversibilidade. Um gel termicamente reversível é formado quando soluções de curdlana são aquecidas até cerca de 65°C e, então, resfriadas até cerca de 60°C. No entanto, quando as soluções de curdlana são aquecidas até temperatura próxima a 80°C, um gel forte e termicamente irreversível é formado, ou seja, não se forma de novo uma solução, sob resfriamento. A força do gel continua a aumentar com o aumento da temperatura até cerca de 130°C.

### 3.3.15 Goma arábica [21,63]

Quando a casca de algumas árvores e arbustos é lesionada, as plantas secretam um material pegajoso que endurece a fim de selar a ferida e protegê-la contra infecções e dessecação. Alguns exsudatos costumam ser encontrados em plantas que crescem em condições semiáridas. Visto que são pegajosos logo que exsudados, poeira, insetos, bactérias ou pedaços de casca aderem às “lágrimas” (assim como são chamadas) do exsudato. A goma arábica (goma acácia), goma *karaya* e goma *ghatti* são exsudatos de árvores; a goma tragacante é o exsudato de um arbusto. Das gomas de exsudatos, a goma arábica é a mais usada como goma alimentícia, atualmente.

A goma arábica (goma acácia) é uma secreção de árvores de acácia, das quais existem várias espécies distribuídas nas regiões tropicais e subtropicais (Tabela 3.5). As áreas mais importantes de crescimento das acácias e nas quais se produzem as melhores gomas são o Sudão e a Nigéria. Formas de goma arábica, purificadas e secas por atomização, são comumente usadas.

A goma arábica é um material heterogêneo, embora, em geral, consista de duas frações primárias. Uma delas, que representa cerca de 70% da goma, é composta de uma cadeia de polissacarídeos com pouca ou nenhuma proteína. A outra fração contém moléculas de maior massa molecular com proteínas como parte de sua estrutura. A fração polissacarídeo-proteína é, ela mesma, heterogênea, no que se refere ao conteúdo proteico. As estruturas de polissacarídeo são unidas de forma covalente ao componente proteico por ligações às unidades hidroxiprolina e, talvez, a unidades serina,

os dois aminoácidos predominantes do polipeptídeo. O conteúdo proteico total é de cerca de 2% do peso, mas algumas frações podem conter até 25% de proteínas.

As estruturas do polissacarídeo, as ligadas e as não ligadas às proteínas, são altamente ramificadas, arabinogalactanas ácidas, com a seguinte composição aproximada: D-galactose, 44%; L-arabinose, 24%; ácido D-glucurônico, 14,5%; L-ramnose, 13%; ácido 4-O-metil-D-glucurônico, 1,5%. Elas contêm cadeias principais de unidades  $\beta$ -D-galactopiranosil ligadas em 1 $\rightarrow$ 3, possuindo duas a quatro unidades de cadeias laterais, constituídas de unidades  $\beta$ -D-galactopiranosil ligadas em 1 $\rightarrow$ 3, unidas a ela por ligações (1 $\rightarrow$ 6). As unidades  $\alpha$ -L-arabinofuranosil,  $\alpha$ -L-ramnopiranosil,  $\beta$ -D-glucuronopiranosil e 4-O-metil- $\beta$ -D-glucuronopiranosil são ligadas tanto à cadeia principal como às numerosas cadeias laterais. As unidades de ácido urônico ocorrem mais frequentemente como extremidades não redutoras.

A goma arábica se dissolve com facilidade, sob agitação em água. Essa é uma propriedade ímpar entre as gomas alimentícias, exceto para as que foram despolimerizadas para produzir tipos de baixa viscosidade, por causa de sua alta solubilidade e da baixa viscosidade de suas soluções. Podem-se fazer soluções com concentração de 50%, sendo que, acima dessa concentração, as dispersões se assemelham a géis.

A goma arábica é um agente emulsificante razoável e um estabilizador muito bom de flavorizantes, em emulsões de óleo em água. Trata-se da goma de escolha para a emulsificação de óleos cítricos, outros óleos essenciais e imitações de flavorizantes, usados como concentrados para refrigerantes e para emulsões usadas em panificação. Nos Estados Unidos, a indústria de refrigerantes consome cerca de 30% da goma disponível como emulsificante e estabilizante. Para uma goma ter efeito estabilizador de emulsões, ela deve possuir grupos de ancoragem, com uma forte afinidade pela superfície do óleo, e um tamanho molecular suficientemente grande para cobrir as superfícies das gotículas dispersas. A goma arábica possui atividade tensoativa e forma uma camada macromolecular espessa em torno das gotículas de óleo, de modo a produzir estabilização espacial. Emulsões feitas com flavorizantes oleosos e goma arábica podem ser secas por atomização para produzir pós flavorizantes secos que não são higroscópicos e nos quais o óleo flavorizante está protegido da oxidação e da volatilização. Outros atributos desses produtos em pó são a dispersão rápida e a liberação de flavorizantes, sem alteração da viscosidade do produto. Os pós flavorizantes estáveis são usados em produtos secos empacotados, como bebidas, bolos, sobremesas, pudins e misturas para sopas.

Outra característica importante da goma arábica é sua compatibilidade com altas concentrações de açúcar. Nesse sentido, ela proporciona amplo uso na elaboração de produtos com alto conteúdo de açúcar e baixo conteúdo de água. Mais da metade do suprimento mundial de goma arábica é usada na produção de caramelos, balas de goma e pastilhas. Nesses produtos, ela previne a cristalização da sacarose, emulsifica e distribui os componentes de gordura e ajuda a

prevenir o *bloom* (branqueamento da superfície causado pela transição polimórfica de lipídeos). Outro uso da goma arábica é como componente de glacê, usado em doces.

### 3.3.16 Inulina e frutoligossacarídeos [15-17,19,55]

A inulina (Tabela 3.5) ocorre naturalmente como carboidrato de reserva em milhares de espécies de plantas, incluindo cebola, alho, aspargo e banana. Sua principal fonte comercial é a raiz de chicória mal (*Chicorium intybus*), algumas vezes ela também pode ser obtida de tubérculos de alcachofra de Jerusalém (*Helianthus tuberosus* L.).

A inulina é composta por unidades de  $\beta$ -D-frutofuranosil unidas por ligações 2 $\rightarrow$ 1. As cadeias do polímero são frequentemente, mas nem sempre (por causa da degradação, seja ela natural ou durante o isolamento), terminadas, em sua extremidade redutora, com uma unidade de sacarose. É raro o DP da inulina ultrapassar 60. Ela ocorre em plantas, junto a frutoligossacarídeos, originando um DP global na faixa de 2-60.

As moléculas que contêm unidades furanosil, tais como as moléculas de inulina e de sacarose, sofrem hidrólise catalisada por ácidos, com muito mais facilidade que as que contêm unidades piranosil. A inulina é um polissacarídeo de reserva, de modo que, aparentemente, em qualquer momento, podem estar presentes moléculas em vários estágios de síntese e, talvez, de clivagem. Como consequência disso, as preparações de inulina são misturas de frutoligossacarídeos e pequenas moléculas de polissacarídeos.

A inulina costuma ser despolimerizada de propósito em frutoligossacarídeos. Tanto a inulina como os frutoligossacarídeos dela originados são prebióticos (prebióticos são ingredientes alimentícios não digeríveis que possuem efeito benéfico no hospedeiro, devido ao estímulo seletivo do crescimento e/ou atividade de uma ou de um número limitado de espécies bacterianas já presentes no colo. Os prebióticos são usados com frequência pelos benefícios nutricionais e de saúde que proporcionam).

Soluções aquosas de inulina podem ser feitas com concentrações tão elevadas quanto 50%. Quando soluções quentes de inulina, com concentrações maiores que 25%, são resfriadas, formam-se géis termorreversíveis. Os géis de inulina são descritos como géis particulados (em especial após cisalhamento), com textura cremosa, semelhante à gordura. Em função disso, a inulina pode ser usada como mimético de gordura, em produtos com baixo teor de gordura. Ela melhora a textura e a sensação bucal de sorvetes e molhos com baixo teor de gordura. A inulina é um ingrediente em refeições, lanches, barras nutricionais, barras energéticas para esportes, bebidas à base de soja e hambúrgueres vegetais.

A inulina e os frutoligossacarídeos não são digeridos pelas enzimas do estômago e do intestino delgado. Portanto, eles são componentes da fibra dietética (Seção 3.4). Essas substâncias proporcionam um índice glicêmico igual a zero, isto é, não aumentam os níveis sanguíneos de glicose e de insulina.

### 3.4 FIBRA DIETÉTICA E DIGESTIBILIDADE DOS CARBOIDRATOS [2,8,9,15,16,31,35,41,53,60,62,64,67]

Os carboidratos sempre foram a principal fonte de energia metabólica e de manutenção da saúde do trato gastrointestinal dos seres humanos. Também são os principais provedores do volume e do corpo dos produtos alimentícios.

Os materiais da parede celular de plantas, principalmente a celulose, outros polissacarídeos não amiláceos e a lignina, são componentes da fibra dietética. A única característica em comum desses polímeros é que eles não são digestíveis, o que é o principal critério para que sejam classificados como componentes da fibra dietética. Portanto, não apenas os componentes naturais dos alimentos contribuem para a fibra dietética, mas também algumas gomas que são adicionadas para proporcionar as funcionalidades descritas nas Seções 3.3.7-3.3.16. A definição de fibra dietética também inclui outras substâncias, além dos polímeros. A característica-chave é que a substância não seja digerida no intestino delgado humano; assim, oligossacarídeos não digestíveis, por exemplo, rafinose e estaquiose (Seção 3.2.3), são incluídos como substâncias da fibra dietética.

Oligossacarídeos e polissacarídeos podem ser digestíveis (a maioria dos produtos à base de amido), parcialmente digestíveis (amilose retrogradada, chamada de amido resistente) ou não digestíveis (todos os outros polissacarídeos). Quando ocorre a hidrólise digestiva para monossacarídeos, os produtos da digestão são absorvidos e catabolizados (apenas os monossacarídeos podem ser absorvidos ao longo da parede do intestino delgado e apenas a D-glicose é produzida pela digestão de polissacarídeos em seres humanos, pois somente os amidos podem ser digeridos). Os carboidratos que não são digeridos a monossacarídeos pelas enzimas do intestino delgado humano (todos os outros, exceto sacarose, lactose e produtos como as maltodextrinas, feitas a partir do amido), podem ser metabolizados por microrganismos, no intestino grosso, produzindo ácidos de baixo peso molecular, os quais são parcialmente absorvidos e usados para a produção de energia. Portanto, carboidratos de todos os tamanhos moleculares podem ser calóricos, parcialmente calóricos ou não calóricos.

Os agentes volumosos mais comuns dos alimentos naturais são os restos de células vegetais resistentes à hidrólise pelas enzimas do trato digestivo. Esses materiais incluem celulose, hemicelulose, pectina e lignina. A fibra dietética é nutricionalmente importante, pois mantém o funcionamento normal do trato gastrointestinal, aumentando o volume do conteúdo intestinal e das fezes, o que reduz o tempo de trânsito intestinal e ajuda a prevenir a constipação. Sua presença nos alimentos induz à saciedade, no momento das refeições. Os nutricionistas estabelecem as exigências de fibra dietética em 25-50 g por dia. Considera-se que a fibra insolúvel reduz os níveis sanguíneos de colesterol, diminuindo as chances de doenças cardíacas. Ela também reduz as chances de câncer do colo, provavelmente devido a sua ação de “arrastar” substâncias.

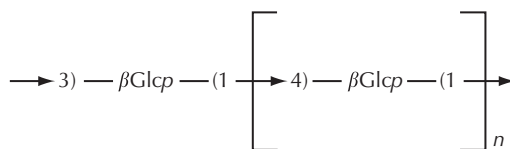
As gomas solúveis apresentam efeitos semelhantes no trato gastrointestinal e no nível sanguíneo de colesterol, mas

em diferentes dimensões. Algumas gomas que têm sido examinadas nesse contexto são a pectina, a goma guar, a goma xantana e a hemicelulose (p. ex., a goma guar, ingerida em quantidade de 5 g por dia, resulta em redução do pico hiperglicêmico, redução em 13% no colesterol sérico, mas não diminui a fração da lipoproteína de alta densidade – HDL, a transportadora do colesterol benéfico). Além dos farelos de cereais, feijão e feijão branco são boas fontes de fibra dietética. Um produto baseado nas cascas de semente de *psyllium* possui alta capacidade de retenção de água, o que acelera o trânsito do trato gastrointestinal, sendo usado para prevenir a constipação. Um produto à base de metilcelulose é comercializado com o mesmo propósito.

Os polissacarídeos amiláceos são os únicos polissacarídeos que podem ser hidrolisados pelas enzimas de seres humanos. Eles fornecem a D-glicose, que é absorvida pelas microvilosidades do intestino delgado, para proporcionar o principal substrato energético do metabolismo humano. Outros polissacarídeos consumidos normalmente, como os componentes naturais de vegetais comestíveis, frutas e outros materiais de plantas, e as gomas adicionadas aos produtos alimentícios processados, não são digeridos no estômago e no intestino delgado de seres humanos, chegando ao intestino grosso (colo) com pouca ou nenhuma modificação (a acidez do estômago não é forte o suficiente, nem o tempo de permanência do polissacarídeo no estômago é suficientemente longo, para ocasionar clivagem química significativa). Quando os polissacarídeos não digestíveis chegam ao intestino grosso, eles entram em contato com os microrganismos, alguns dos quais produzem enzimas que catalisam a hidrólise de alguns polissacarídeos ou de algumas partes das moléculas de polissacarídeos. A consequência disso é que os polissacarídeos que não foram clivados no trato intestinal superior podem ser clivados e utilizados pelas bactérias, no intestino grosso.

Os açúcares removidos da cadeia polissacarídica são usados pelos microrganismos do intestino grosso como fonte de energia, nas rotas de fermentação, resultando na produção dos ácidos láctico, propiônico, butírico e valérico. Esses ácidos graxos de cadeia curta podem ser absorvidos ao longo da parede intestinal, sendo metabolizados principalmente no fígado. Além disso, uma pequena fração, embora significativa em alguns casos, dos açúcares liberados, pode ser absorvida pela parede intestinal e transportada pelo sistema sanguíneo portal, pelo qual são conduzidos até o fígado, sendo lá metabolizados. Calcula-se que, em seres humanos, cerca de 7% da energia derive de açúcares liberados dos polissacarídeos, pela ação dos microrganismos do intestino grosso, ou a partir de ácidos de cadeia curta produzidos pela fermentação desses açúcares. A extensão da clivagem dos polissacarídeos depende da abundância de microrganismos específicos, produzindo as enzimas necessárias. Portanto, quando ocorrem mudanças no tipo de polissacarídeo consumido, sua utilização pelos microrganismos do colo pode ser temporariamente reduzida até que ocorra a proliferação dos microrganismos capazes de hidrolisar o novo polissacarídeo.

Alguns polissacarídeos permanecem quase intactos durante seu trânsito pelo trato gastrointestinal. Esses, junto a



**FIGURA 3.55** Estrutura representativa (notação reduzida) de um segmento de  $\beta$ -glicano de aveia e cevada, em que  $n$  costuma ser 1 ou 2, mas, ocasionalmente, pode ser maior.

grandes segmentos de outros polissacarídeos, conferem volume ao conteúdo intestinal e diminuem o tempo de trânsito. Eles podem ter efeito positivo sobre a saúde, por baixar a concentração sanguínea de colesterol, talvez por “arrastar” consigo os sais biliares, reduzindo a chance de sua reabsorção no intestino. Além disso, a presença de uma grande quantidade de moléculas hidrofílicas mantém água suficiente no conteúdo intestinal, o que resulta em amolecimento das fezes e passagem mais fácil pelo intestino grosso.

Um dos componentes naturais da fibra dietética é o polissacarídeo hidrossolúvel,  $\beta$ -glicano, o qual está presente nos farelos de aveia e cevada. O  $\beta$ -glicano da aveia tem-se tornado um ingrediente alimentício comercial, pelo fato de seu efeito na redução do nível sérico de colesterol ter sido demonstrado. A molécula do  $\beta$ -glicano da aveia é uma cadeia linear de unidades de  $\beta$ -D-glicopiranosil. Cerca de 70% das unidades estão unidas por ligações 1 $\rightarrow$ 4 e, 30%, por ligações 1 $\rightarrow$ 3. As ligações 1 $\rightarrow$ 3 ocorrem isoladamente, sendo separadas por sequências de duas ou três ligações 1 $\rightarrow$ 4. Portanto, a molécula é composta de unidades  $\beta$ -celotriosil [ $\rightarrow$ 3)- $\beta$ Glcp-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ Glcp-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ Glcp-(1 $\rightarrow$ )] e  $\beta$ -celotetraosil, unidas por ligações 1 $\rightarrow$ 3 (Figura 3.55). Esses (1 $\rightarrow$ 4,1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -glicanos costumam ser chamados de  $\beta$ -glicanos de ligações mistas.

Quando ingeridos por via oral, os  $\beta$ -glicanos reduzem o nível pós-prandial de glicose e a resposta da insulina, ou seja, eles moderam a resposta glicêmica, tanto em pessoas normais como em diabéticos. Esse efeito parece estar correlacionado à viscosidade. Eles também reduzem as concentrações séricas de colesterol em ratos, galinhas e seres humanos. Esses efeitos fisiológicos são típicos da fibra dietética solúvel. Outros polissacarídeos solúveis apresentam efeitos similares, mas em diferentes graus.

## LEITURA COMPLEMENTAR

- Belitz, H.-D., W. Grosch, and P. Schieberle, eds. (2004). *Food Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Chapters 4 and 19.
- BeMiller, J.N. (2003). Carbohydrate analysis, in *Food Analysis* (S.S. Nielsen, ed.), 3rd edn., Kluwer Academic/Plenum Publ., New York, Chap. 10.
- BeMiller, J.N. (2005). *Whistler and BeMiller's Carbohydrate Chemistry for Food Scientists*, 2nd edn., American Association of Cereal Chemists, St. Paul.
- Eliason, A.-C., ed. (1996). *Carbohydrates in Food*, Marcel Dekker, New York.
- Nomenclature of Carbohydrates, *Pure and Applied Chemistry* 68: 1919–2008 (1996), *Carbohydrate Research* 297: 1–92 (1997), *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* 52: 43–177 (1997), <http://www.chem.qmw.ac.uk/iupac/2carb/> (Note: These published documents are identical.)
- Tomasik, P., ed. (2004). *Chemical and Functional Properties of Food Saccharides*, CRC Press, Boca Raton.

## REFERÊNCIAS

- Aguilera, J.M., L. Cadoche, C. Lopez, and G. Guitierrez (2001). Microstructural changes of potato cells and starch granules heated in oil. *Food Research International* 34:939–947.
- Autio, K. (1996). Functional aspects of cereal cell wall polysaccharides, in *Carbohydrates in Food* (A.-C. Eliasson, ed.), Marcel Dekker, New York, pp. 227–264.
- Becalski, A., B.P.-Y. Lau, D. Lewis, and S.W. Seaman (2003). Acrylamide in foods: occurrence, sources, and modeling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51:802–808.
- Belitz, H.-D., W. Grosch, and P. Schieberle, eds. (2004). *Food Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Chap. 4.
- BeMiller, J.N. (1993). Starch-based gums, in *Industrial Gums* (R.L. Whistler and J.N. BeMiller, eds.), Academic Press, San Diego, pp. 579–600. Fennema's Food Chemistry
- Biliaderis, C.G. (1990). Thermal analysis of food carbohydrates, in *Thermal Analysis of Foods* (V.R. Harwalkar and C.-Y. Ma, eds.), Elsevier Science, New York, pp. 168–220.
- Biliaderis, C.G. (1991). The structure and interactions of starch with food constituents. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology* 69:60–78.
- Cho, S.S., L. Prosky, and M. Dreher, eds. (1999). *Complex Carbohydrates in Foods*, Marcel Dekker, New York.
- Cho, S.S. and M.L. Dreher, eds. (2001). *Handbook of Dietary Fiber*, Marcel Dekker, New York.
- Christensen, S.H. (1984). Pectins, in *Food Hydrocolloids*, Vol. III (M. Glicksman, ed.), CRC Press, Boca Raton, pp. 205–230.
- Clare, K. (1993). Algin, in *Industrial Gums* (R.L. Whistler and J.N. BeMiller, eds.), Academic Press, San Diego, pp. 105–143.
- Dea, I.C.M. (1993). Conformation origins of polysaccharide solution and gel properties, in *Industrial Gums* (R.L. Whistler and J.N. BeMiller, eds.), Academic Press, San Diego, pp. 21–52.
- Dickinson, E. ed. (1991). *Food Polymers, Gels, and Colloids*, The Royal Society of Chemistry, London.
- Feddersen, R.L. and S.N. Thorp (1993). Sodium carboxymethylcellulose, in *Industrial Gums* (R.L. Whistler and J.N. BeMiller, eds.), Academic Press, San Diego, pp. 537–578.
- Flamm, G., W. Glinsman, D. Kritchevsky, L. Prosky, and M. Roberfroid (2001). Inulin and oligofructose as dietary fiber: a review of the evidence, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 43:353–362.
- Flickinger, E.A., J.V. Loo, and G.C. Fahey, Jr. (2003). Nutritional responses to the presence of inulin and oligofructose in the diets of domesticated animals: a review, *Critical Review in Food Science and Nutrition* 43:19–60.
- Franck, A. and L. De Leenheer (2002). Inulin, in *Biopolymers*, Vol. VI (*Polysaccharides from Eukaryotes*) (E.J. Vandamme, S. De Baets, and A. Steinbüchel, eds.), Wiley-VCH, Weinheim, pp. 439–479.
- Freidman, M. (2003). Chemistry, biochemistry, and safety of acrylamide: a review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51:4504–4526.
- Fuchs, A. ed. (1993). *Inulin and Inulin-containing Crops*, Elsevier, Amsterdam.
- Glicksman, M. (1982). Functional properties of hydrocolloids, in *Food Hydrocolloids*, Vol. I (M. Glicksman, ed.), CRC Press, Boca Raton, pp. 47–99.

21. Glicksman, M. (1983). Gum arabic (gum acacia), in *Food Hydrocolloids*, Vol. II (M. Glicksman, ed.), CRC Press, Boca Raton, pp. 7–29.
22. Glicksman, M. (1983). Red seaweed extracts (agar, carrageenan, furcellaran), in *Food Hydrocolloids*, Vol. II (M. Glicksman, ed.), CRC Press, Boca Raton, pp. 73–113.
23. Gray, J.A. and J.N. BeMiller (2003). Bread staling: molecular basis and control, *Comprehensive Reviews of Food Science and Food Safety* 2:1–21.
24. Grover, J.A. (1984). Methylcellulose (MC) and hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), in *Food Hydrocolloids*, Vol. III (M. Glicksman, ed.), CRC Press, Boca Raton, pp. 121–154.
25. Grover, J.A. (1993). Methylcellulose and its derivatives, in *Industrial Gums* (R.L. Whistler and J.N. BeMiller, eds.), Academic Press, San Diego, pp. 475–504.
26. Harris, P. ed. (1990). *Food Gels*, Elsevier Applied Science, London.
27. Herald, C.T. (1984). Locust/carob bean gum, in *Food Hydrocolloids*, Vol. III (M. Glicksman, ed.), CRC Press, Boca Raton, pp. 161–170.
28. Herald, C.T. (1984). Guar gum, in *Food Hydrocolloids*, Vol. III (M. Glicksman, ed.), CRC Press, Boca Raton, pp. 171–184.
29. Jarvis, M.C. (1998). Intercellular separation forces generated by intracellular pressure. *Plant Cell and Environment* 21:1307–1310.
30. Jarvis, M.C., E. MacKenzie, and H.J. Duncan (1992). The textural analysis of cooked potato. 2. Swelling pressure of starch during gelatinization. *Potato Research* 35:93–102.
31. Johnson, I.T. and D.A.T. Southgate (1994). *Dietary Fibre and Related Substances*, Chapman & Hall, London.
32. Kang, K.S. and D.J. Pettitt (1993). Xanthan, gellan, welan, and rhaman, in *Industrial Gums* (R.L. Whistler and J.N. BeMiller, eds.), Academic Press, San Diego, pp. 341–397.
33. Keller, J.D. (1984). Sodium carboxymethylcellulose (CMC), in *Food Hydrocolloids*, Vol. III (M. Glicksman, ed.), CRC Press, Boca Raton, pp. 43–109.
34. King, A.H. (1983). Brown seaweed extracts (alginates), in *Food Hydrocolloids*, Vol. II (M. Glicksman, ed.), CRC Press, Boca Raton, pp. 115–188.
35. Kritchevsky, D. and C. Bonfield, eds. (1995). *Dietary Fiber in Health and Disease*, Eagan Press, St. Paul.
36. Labuza, T.P., G.A. Reineccius, V. Monnier, J. O'Brien, and J. Baynes, eds. (1995). *Maillard Reactions in Chemistry, Food, and Health*, CRC Press, Boca Raton.
37. Lee, I.-Y. (2002). Curdlan, in *Biopolymers*, Vol. V (*Polysaccharides from Prokaryotes*) (E.J. Vandamme, S. De Baets, and A. Steinbüchel, eds.), Wiley-VCH, Weinheim, pp. 135–158.
38. Maier, H., M. Anderson, C. Karl, K. Magnuson, and R.L. Whistler (1993). Guar, locust bean, tara and fenugreek gums, in *Industrial Gums* (R.L. Whistler and J.N. BeMiller, eds.), Academic Press, San Diego, pp. 181–226.
39. Manners, D.J. (1989). Recent developments in our understanding of amylopectin structure. *Carbohydrate Polymers* 11:87–112.
40. Mathlouthi, M. and P. Reiser, eds. (1995). *Sucrose: Properties and Applications*, Blackie Academic and Professional, Glasgow.
41. McCleary, B.V. and L. Prosky, eds. (2001). *Advanced Dietary Fibre Technology*, Blackwell Science, London.
42. Miles, M.J., V.J. Morris, P.D. Orford, and S.G. Ring (1985). The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydrate Research* 135:271–281.
43. Morris, V.J. (1994). Starch gelation and retrogradation. *Trends in Food Science and Technology* 1:2–6.
44. Morris, V.J. (1995). Bacterial polysaccharides, in *Food Polysaccharides and Their Applications* (A.M. Stephen, ed.), Marcel Dekker, New York, pp. 341–375.
45. Ormerod, A., J. Ralfs, S. Jobling, and M. Gidley (2002). The influence of starch swelling on the material properties of cooked potatoes. *Journal of Materials Science* 37:1667–1673.
46. Pennington, N.L. and C.W. Baker, eds. (1990). *Sugar, A User's Guide to Sucrose*, Van Nostrand Reinhold, New York.
47. Pettitt, D. (1982). Xanthan gum, in *Food Hydrocolloids*, Vol. I (M. Glicksman, ed.), CRC Press, Boca Raton, pp. 127–149.
48. Qi, Z.H. and M.L. Romberger (1998). Cyclodextrins, in *Polysaccharide Association Structures in Food* (R.H. Walter, ed.), Marcel Dekker, New York, pp. 207–225.
49. Rolin, C. (1993). Pectin, in *Industrial Gums* (R.L. Whistler and J.N. BeMiller, eds.), Academic Press, San Diego, pp. 257–293.
50. Rydberg, P., S. Eriksson, E. Tareke, P. Karlson, L. Ehrenberg, and M. Tornqvist (2003). Investigations of factors that influence the acrylamide content of heated foodstuffs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51:7012–7018.
51. Schenck, F.W. and R.E. Hebeda, eds. (1992). *Starch Hydrolysis Products*, VCH Publishers, New York.
52. Slade, L. and H. Levine (1989). A food polymer science approach to selected aspects of starch gelatinization and retrogradation, in *Frontiers in Carbohydrate Research—1* (R.P. Millane, J.N. BeMiller, and R. Chandrasekaran, eds.), Elsevier Applied Science, pp. 215–270.
53. Spiller, G.A. (1993). *CRC Handbook of Dietary Fiber in Human Nutrition*, 2nd edn., CRC Press, Boca Raton.
54. Stephen, A.M. ed. (1995). *Food Polysaccharides and Their Applications*, Marcel Dekker, New York.
55. Suzuki, M. and N.J. Chatterton (1993). *Science and Technology of Fructans*, CRC Press, Boca Raton.
56. Szente, L. and J. Szejtli (2004). Cyclodextrins as food ingredients. *Trends in Food Science and Technology* 15:137–142.
57. Therkelsen, G.H. (1993). Carrageenan, in *Industrial Gums* (R.L. Whistler and J.N. BeMiller, eds.), Academic Press, San Diego, pp. 145–180.
58. Thomas, W.R. (1984). Microcrystalline cellulose (MCC or cellulose gel), in *Food Hydrocolloids*, Vol. III (M. Glicksman, ed.), CRC Press, Boca Raton, pp. 9–42.
59. Tomasik, P., M. Palasinski, and S. Wijek (1989). The thermal decomposition of carbohydrates. Part 1. The decomposition of mono-, di-, and oligo-saccharides. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* 47:203–278.
60. Tunland, B.C. and D. Meyer (2002). Nondigestible oligo- and polysaccharides (dietary fiber): their physiology and role in human health and food. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 1:73–92.
61. Van Beynum, G.M.A. and J.A. Roels, eds. (1985). *Starch Conversion Technology*, Marcel Dekker, New York.
62. van der Kamp, J.W., N.-G. Asp, J.M. Jones, and G. Schaafsma, eds. (2004). *Dietary Fibre: Bio-active Carbohydrates for Food and Feed*, Wageningen Academic Publishers, Wageningen.
63. Whistler, R.L. (1993). Exudate gums, in *Industrial Gums* (R.L. Whistler and J.N. BeMiller, eds.), Academic Press, San Diego, pp. 309–339.
64. Whistler, R.L. (1993). Hemicelluloses, in *Industrial Gums* (R.L. Whistler and J.N. BeMiller, eds.), Academic Press, San Diego, pp. 295–308.
65. Whistler, R.L. and J.N. BeMiller, eds. (1993). *Industrial Gums*, 3rd edn., Academic Press, San Diego.
66. Whistler, R.L., J.N. BeMiller, and E.F. Paschall, eds. (1984). *Starch: Chemistry and Technology*, 2nd edn., Academic Press, New York.
67. Wood, P.J. ed. (1993). *Oat Bran*, American Association of Cereal Chemists, St. Paul.
68. Wurzburg, O.B. ed. (1986). *Modified Starches: Properties and Uses*, CRC Press, Boca Raton.
69. Yaylayan, V.A. and A. Huyghues-Despointes (1994). Chemistry of Amadori rearrangement products: analysis, synthesis, kinetics, reactions, and spectroscopic properties. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 34:321–369.
70. Yaylayan, V.A., A. Wnorowski, and C. Perez Locas (2003). Why asparagine needs carbohydrates to generate acrylamide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51:1753–1757.
71. Young, R.A. and R.M. Rowell, eds. (1986). *Cellulose*, John Wiley & Sons, New York.
72. Zobel, H.F. (1988). Molecules to granules: a comprehensive starch review. *Starch/Stärke* 40:44–50.
73. Zyzak, D.V., R.A. Sanders, M. Stojanovic, et al. (2003). Acrylamide formation mechanisms in heated foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51:4782–4787.