

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

JOSÉ PEDRO WOJEICCHOWSKI

DUPLA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE AMIDO DE FEIJÃO, AVALIAÇÃO DAS
PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS E APLICAÇÃO EM MATRIZ PROTEICA

PONTA GROSSA
2017

JOSÉ PEDRO WOJEICCHOWSKI

DUPLA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE AMIDO DE FEIJÃO, AVALIAÇÃO DAS
PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS E APLICAÇÃO EM MATRIZ PROTEICA

Dissertação de Mestrado apresentada
como requisito para obtenção do grau de
Mestre em Ciência e Tecnologia de
Alimentos do Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Tecnologia de Alimentos da
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Orientador: Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate

PONTA GROSSA

2017

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

W847 Wojeicchowski, José Pedro
Dupla modificação química de amido de feijão, avaliação das propriedades tecnológicas e aplicação em matriz proteica/ José Pedro Wojeicchowski. Ponta Grossa, 2017.
80f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos - Área de Concentração: Ciências e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate.

1.Phaseolus vulgaris L. 2.Oxidação. 3.Acetilação. 4.Dupla-modificação. 5.Empanado. I.Demiate, Ivo Mottin. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. III. T.

CDD: 664.2

TERMO DE APROVAÇÃO

JOSÉ PEDRO WOJEICCHOWSKI

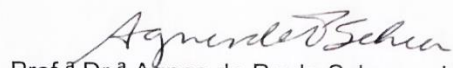
DUPLA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO AMIDO DE FEIJÃO,
AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS E APLICAÇÃO
EM MATRIZ PROTEICA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no
Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade
Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

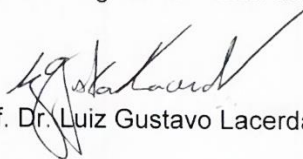
Orientador:



Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate – UEPG /PR



Prof.ª Dr.ª Agnes de Paula Scheer – UFPR



Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda – UEPG /PR

Ponta Grossa, 20 de fevereiro de 2017.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, por todos os ensinamentos que me propiciou, pela saúde e por ser um porto seguro em todos os momentos.

Aos meus pais, Marli e Pedro, pelo incentivo, compreensão, ajuda, apesar da distância. Estendo meus agradecimentos aos demais familiares, de modo especial a minha irmã Cristiane, seu esposo Paulo e a minha afilhada e sobrinha Luísa, a minha avó Terezinha, e aos demais *in memoriam*: Dilma, Izolina, José Bortoli e José Wojeicchowski.

Aos funcionários da Universidade Estadual de Ponta Grossa, Denise, Vitor, Fernando, Rita, Eliane e demais técnicos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores da Universidade Estadual de Ponta Grossa por estarem sempre dispostos e disponíveis a ajudar, incentivar e ensinar, de modo especial a meu Orientador, Prof. Dr. Ivo.

Aos meus colegas de laboratório (Ana, Francine, Vivian, Acácio, Luiz Guilherme e Amanda Figueroa) pela ajuda nas análises, discussão de resultados, conselhos, apoio e amizade.

Aos meus amigos de longa jornada (Nathan, Rodrigo – Químico, Anderson – Físico), e também ao Laércio, novo amigo que conheci durante o mestrado, pelas risadas, conversas e parceira de sempre.

A minha namorada, Amanda Tais da Cunha, pelo total apoio, amor, incentivo, dedicação, carinho, suporte e compreensão nos momentos difíceis e por acreditar sempre em mim. Também agradeço à família dela, que foi e é a minha família nesta cidade, de modo especial a: Dona Rose, Dona Roza e a Tia Carmem.

Por fim, agradeço à Coordenadoria de Aperfeiçoamento do Pessoal de Ensino Superior (Capes) pela concessão da bolsa de Mestrado.

RESUMO

O feijão apresenta alto consumo no Brasil, sendo muito consumido em complemento com o arroz. Trata-se de um alimento nutritivo, rico em carboidratos, que representa 60% da massa seca dos grãos, sendo o amido a maior fração. O amido é um polímero natural de glucose e é considerado como a reserva energética dos vegetais superiores. Este biopolímero apresenta-se como grânulos semicristalinos, sendo uma mistura de moléculas de amilose e amilopectina, essa em maior concentração. Na sua forma nativa, o amido possui aplicação limitada, especialmente como agente ligante, em função de baixa resistência térmica e elevada tendência à retrogradação. Por isso, modificações, biológicas, físicas e químicas, podem ser utilizadas de modo a melhorar as suas propriedades tecnológicas, tornando-o aplicável a nível industrial. O presente trabalho teve como objetivo a extração de amido de feijão, avaliação das propriedades físico-químicas e tecnológicas, modificação por oxidação, acetilação e oxidação seguida de acetilação, além de aplicação em empanados cárneos. Pela análise dos difratogramas de Raios X, o amido de feijão demonstrou padrão do tipo C, típico de leguminosas. As imagens de microscopia eletrônica revelaram que os grânulos apresentaram formato oval e elíptico. A oxidação do amido foi evidenciada pelo aumento nos teores de carbonila e carboxila. As amostras acetiladas apresentaram grau de substituição que permite aplicação em alimentos e a substituição de hidroxilas por grupos acetil foi comprovada por bandas na região de $1735\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$. Os amidos modificados exibiram alterações nas suas propriedades tecnológicas. A amostra oxidada apresentou aumento da viscosidade de pico e *setback*, em função dos grupos carboxílicos. O amido acetilado demonstrou possuir uma estabilidade de cozimento de pasta, por apresentar baixo *breakdown*. As entalpias de gelatinização das amostras modificadas reduziram, em função do enfraquecimento da estrutura granular, assim como a cristalinidade relativa, dureza e adesividade dos géis. A aplicação dos amidos de feijão nos empanados cárneos apresentou resultados interessantes. O sistema com amido oxidado resultou na maior adesão, com 72% da crosta coberta após a fritura. Os empanados apresentaram rendimento superior a 100%, o que indica ganho de massa durante as etapas de empanamento. Os *pick-ups* das amostras com amido foram inferiores a 30%, o que faz com que os produtos possam ser classificados como *breadered*. O *batter* contendo amido oxidado, resultou na menor absorção e óleo e maior dureza, o que pode estar associado ao teor de amilose. O uso de amido de feijão modificado, uma fonte botânica não-convencional, mostrou-se possível, dada as suas propriedades tecnológicas e resultados da aplicação em empanados.

Palavras-chave: *Phaseolus vulgaris* L., Oxidação; Acetilação; Dupla-modificação; Empanado; *Batter*; *Breader* ; Textura

ABSTRACT

Common beans are highly consumed in Brazil, mainly in complement with rice. It is a nutritious food source, rich in carbohydrates that represent 60% of the dry weight of the grains which starch is the largest fraction. Starch is a natural polymer of glucose and it is considered as an energy reserve of the higher vegetables. Found as semicrystalline granules, starch is a mixture of amylose and amylopectin molecules and this one has a greater content. In its native form, starch presents limited application, especially as a binding agent, due to their low thermal resistance and high tendency to retrograde. Therefore, physical and/or chemical modifications can be applied in order to improve technological properties, making starch viable at industrial level. The present study aimed to extract bean starch, analyze their physical-chemical and technological properties, modify by oxidation, acetylation and dual-modification, as well as their application in breaded products. The X-ray diffractograms showed that bean starch has a type C, typical of legumes. Images of electron microscopy revealed that the granules have an oval and elliptical shape. The oxidation of the starch was evidenced by the increase of carbonyl and carboxyl contents. Acetylated samples presented a low degree of substitution, that allow food application. Substitution of hydroxyls was proved by acetyl groups that exhibits bands in the region of 1735-1740 cm^{-1} . Modified starches showed changes in their technological properties. Oxidized sample presented increase of the peak and setback viscosity, due to carboxylic groups. The acetylated starch presented cooking stability, due to their low breakdown viscosity. Enthalpies of gelatinization of the modified samples reduced, in function of weakening of the granular structure. Relative crystallinity, hardness and adhesiveness of the gels, also reduced. Application of bean starch in breaded products exhibited interesting results. The system with oxidized starch resulted in the most crust covered area after frying, 72%. Breaded meat presented yield up to 100%, that means weight gain during the process. The pick-ups values of samples with starch were less than 30%, then the fried products can be classified as breaded. Batter containing oxidized starch resulted in the lowest absorption oil and the highest hardness, which may be associated with the amylose content. The use of modified bean, an unconventional botanical source of starch, proved to be possible due to their technological properties and the results of breaded products.

Keywords: *Phaseolus vulgaris* L., Oxidation; Acetylation; Dual-modification; Breaded; Batter; Breader ; Texture.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Perfil típico de RVA para uma mostra de amido	21
Figura 2 - Estrutura do amido parcialmente oxidada.....	23
Figura 3 - Esquema de acetilação, com substituição da hidroxila	25
Figura 4 - Detalhamento das camadas de um produto empanado.....	28
Figura 5 - Típicos <i>breeding</i> utilizados nos sistemas de empanamento	31
Figura 6 - Diagrama esquemático de um fritador contínuo	33
Figura 7 - Esquema para obtenção do amido purificado de feijão	35
Figura 8 - Espectros FTIR dos amidos de feijão, nativo e modificados.....	52
Figura 9 - Difratoogramas de Raios X dos amidos de feijão, nativo e modificados.....	54
Figura 10 – Poder de inchamento dos amidos de feijão, nativo e modificados, em diferentes Temperaturas	57
Figura 11 - Solubilidade dos amidos de feijão, nativo e modificados, em diferentes temperaturas	58
Figura 12 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (1500 x) de amido de feijão nativo (A), oxidado (B), acetilado (C) e oxidado-acetilado (D).....	59
Figura 13 - Amostra de empanado em processo de avaliação da superfície coberta pela crosta pós-fritura.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais diferenças entre os <i>Batter</i> de adesão, coesão e <i>tempura</i>	29
Tabela 2 - Atributos de <i>breadding</i> utilizados em alimentos empanados	30
Tabela 3 - Formulações de <i>Batter</i> e <i>Breader</i> utilizadas nos sistemas de cobertura..	43
Tabela 4 - Propriedades térmica e de pasta, cristalinidade relativa, teores de carbonila, carboxila e acetil, grau de substituição, textura, conteúdo de amilose e claridade das pastas dos amidos de feijão, nativo e modificados.	49
Tabela 5 - Porcentagens de amilose aparente e Transmitância (650nm) dos amidos de feijão.....	60
Tabela 6 - <i>Pick-up</i> das etapas de empanamento em diferentes formulações de <i>batter</i> , % de óleo, umidade e área coberta, avaliação de rendimento e dureza da crosta ...	62

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL.....	13
2.2	OBJETOS ESPECÍFICOS.....	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	FEIJÃO	14
3.2	AMIDO.....	16
3.2.1	Amido de feijão.....	18
3.2.2	Propriedades tecnológicas do amido.....	19
3.2.3	Modificação química de amido por oxidação	22
3.2.4	Modificação química de amidos por acetilação	24
3.3	EMPANADOS CÁRNEOS	25
3.3.1	Contexto histórico.....	25
3.3.2	Produtos empanados.....	26
3.3.3	Pre-dusting	27
3.3.4	Battering.....	28
3.3.5	Breading.....	30
3.3.6	Fritura.....	32
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	34
4.1	MATERIAL.....	34
4.2	MÉTODOS	34
4.2.1	Extração do amido de feijão.....	34
4.2.2	Oxidação dos amidos	36
4.2.3	Determinação de carbonilas.....	36
4.2.4	Determinação de carboxilas.....	37
4.2.5	Acetilação do amido.....	37
4.2.6	Quantificação do grau de substituição	38
4.2.7	Teor de umidade.....	39
4.2.8	Teor de Lipídeos.....	39
4.2.9	Claridade das pastas.....	39
4.2.10	Conteúdo de amilose aparente	40
4.2.11	Poder de inchamento e solubilidade.....	40

4.2.12	Propriedades das pastas.....	41
4.2.13	Propriedades térmicas	41
4.2.14	Espectroscopia no infravermelho	42
4.2.15	Difração de raios X (DRX).....	42
4.2.16	Microscopia eletrônica de varredura.....	42
4.2.17	Aplicação em empanados	42
4.2.18	Preparo do battering e breading	43
4.2.19	Avaliação do pick-up	44
4.2.20	Teor de umidade e gordura da crosta	44
4.2.21	Avaliação da superfície coberta	44
4.2.22	Avaliação da textura da crosta	45
4.2.23	Análise estatística.....	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	OBTENÇÃO DO AMIDO DE FEIJÃO	46
5.2	MODIFICAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS.....	46
5.2.1	Oxidação	46
5.2.1	Acetilação	47
5.3	PROPRIEDADES DE PASTA.....	47
5.4	PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	50
5.5	TEXTURA.....	51
5.6	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (FTIR)	51
5.7	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	53
5.8	INCHAMENTO E SOLUBILIDADE	55
5.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	58
5.10	CLARIDADE DA PASTA	59
5.11	AMILOSE APARENTE	60
5.12	AVALIAÇÃO DOS EMPANADOS CÁRNEOS.....	61
5.12.1	Adesão	61
5.12.2	Pick-up	63
5.12.3	Rendimento de fritura.....	64
5.12.4	Umidade e gordura da crosta.....	65
5.12.5	TEXTURA DA CROSTA	65
6	CONCLUSÕES	66

7	REFERÊNCIAS.....	68
----------	-------------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

O feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.) pertence à família *Fabaceae* (*Leguminosae*), tendo alto consumo no Brasil. Trata-se de um alimento presente no cotidiano dos brasileiros, sendo muito consumido junto com o arroz, o que aumenta seu valor nutritivo em função de uma complementação de aminoácidos resultante dessa mistura (KUTOŠ *et al.*, 2003; DE ALMEIDA COSTA *et al.*, 2006; MESQUITA *et al.*, 2007). A qualidade nutricional do feijão pode ser afetada ao longo do tempo dependendo das condições de armazenamento. A principal alteração está relacionada ao fenômeno “*Hard-to-cook*”, um dos motivos que fazem com que o consumo tenha caído na última década, associado a necessidade de agilidade de preparo das refeições (BATISTA *et al.*, 2010; ECONÔMICOS, 2015).

Esta leguminosa possui uma quantidade de amido que pode ser explorada. Este biopolímero é a reserva energética dos vegetais superiores, sendo um polímero composto por cadeias de amilose e amilopectina (JOBLING, 2004; COPELAND *et al.*, 2009). Na sua forma nativa, possui aplicação limitada em função de características como sua baixa resistência térmica e elevada tendência a retrogradação, sendo que a indústria necessita de amidos que se adaptem aos seus processos.

Nesse sentido, modificações se mostram de extrema importância a fim de melhorar a funcionalidade do amido, podendo envolver alterações nas características físicas e químicas das moléculas. Dentre essas, a modificação química é vastamente aplicada com o intuito de aumentar a consistência e claridade de pasta, conferindo maior estabilidade ao congelamento e descongelamento e menores temperaturas de gelatinização.

O amido quimicamente modificado por agentes oxidantes, leva o nome de amido oxidado, sendo o hipoclorito de sódio o agente mais comumente aplicado. Esta modificação inicia com a oxidação das hidroxilas dos carbonos 2, 3 e 6, resultando na formação de grupos carbonila e carboxilas, sendo esse, usado na avaliação do grau de oxidação (WUZRURG, 1986).

Outra modificação química usualmente aplicada é a acetilação, que consiste na reação do amido com anidrido acético, o que promove a ruptura da estrutura ordenada do amido nativo. Isso implica em uma menor temperatura de gelatinização

e aumento de poder de inchamento, solubilidade e estabilidade durante o armazenamento (SIMSEK et al, 2012)

A utilização de amidos nativos e modificados em produtos do tipo *battered* e *breaded* é uma realidade. O empanamento de alimentos, associado ao processo de fritura, transformam as características sensoriais do produto, agregando não só sabor e textura, mas também valor, o que é interessante para a indústria (BARBUT, 2015).

O uso de amidos nativos e modificados, de fontes botânicas não-convencionais, vem sendo estudados. Almeida et al (2013), avaliaram a aplicação de amidos de feijão, batata doce, grão de bico e cenoura peruana em bolo inglês. Valencia et al, (2015) estudaram as propriedades físico-químicas, morfológicas e funcionais da farinha e do amido de palmito. Rafiq et al (2016) pesquisaram os efeitos do tratamento ácido e *heat-moisture* sobre as propriedades térmicas, morfológicas e de pasta de amido da Castanha da Índia.

Alternativas de amidos que atendam às necessidades da indústria, sendo do tipo *tailor-made*, ou seja, feitos especificamente para conferir propriedades específicas, são muito estudados. Assim, a exploração de fontes não tão comuns comercialmente e estudos que os caracterizem e indiquem aplicações em alimentos se mostram necessários.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar propriedades físico-químicas e tecnológicas de amidos de feijão modificados por oxidação e acetilação, visando aplicação tecnológica em alimentos.

2.2 OBJETOS ESPECÍFICOS

- Obter amido purificado de feijão carioquinha (*Phaseolus vulgaris* L.);
- Modificar quimicamente (oxidação, acetilação, oxidação-acetilação) amidos de feijão e avaliar suas características físico-químicas;
- Avaliar as propriedades tecnológicas dos amidos quimicamente modificados e nativo;
- Aplicar os amidos em empanados cárneos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FEIJÃO

Depois dos cereais, as leguminosas são as principais fontes de alimentos para os humanos, dentre as quais o feijão comum é a mais importante, desempenhando papel de destaque na dieta das pessoas dos países em desenvolvimento (SINGH et al, 2004; DU et al, 2014). O feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.) pertence à família *Fabaceae* (*Leguminosae*), utilizado pelo homem em todo o mundo, mostra-se a mais importante dentre as 50 espécies nativas de *Phaseolus* presente nas Américas (DE LIMA et al., 2014) Pode ser considerado uma importante fonte de carboidratos (60% em base seca, de proteína (16-33%), vitaminas (tiamina, riboflavina, niacina, vitamina B6, ácido fólico), fibras dietéticas (14-19%), especialmente fibras solúveis, minerais (Ca, Fe, Cu, Zn, P, K e Mg) e ácidos graxos livres insaturados (KUTOŠ et al., 2003; WANG e RATNAYAKE, 2014). Do total de carboidrato, a maior parte é amido, o qual define a maioria das propriedades estruturais e funcionais de alimentos à base de feijão (WANG e RATNAYAKE, 2014). Os grãos de feijão também apresentam compostos bioativos como: antioxidantes, compostos fenólicos, fibras alimentares, amido resistente, que estão sendo estudados, em função dos seus benefícios para a saúde (RAMÍREZ-JIMÉNEZ et al., 2014).

No Brasil, o feijão comum é o mais popular produto alimentício, considerado por muito tempo como o alimento básico de maior importância, não só para a população rural mas também para a urbana (DE ALMEIDA COSTA et al., 2006). Para grande parte dos brasileiros, o feijão é a principal leguminosa fornecedora de proteínas (TOLEDO e CANNIATTI-BRAZACA, 2008). Apesar do alto conteúdo proteico, o valor nutritivo não é satisfatório por apresentar teores baixos de aminoácidos essenciais limitantes (TOLEDO e CANNIATTI-BRAZACA, 2008).

Nota-se uma queda no consumo *per capita* de feijão, atrelada a urbanização que acentuou mudanças nos hábitos alimentares, em função de uma procura maior por produtos de preparo rápido. Esse indicador saiu da média de 19 kg/hab/ano em meados dos anos 90 para, nesta década, chegar aos 15 kg/hab/ano (ECONÔMICOS, 2015), com uma produção em média anual (2005-2014), de 3,2 milhões de toneladas (FAO-STAT, 2016). Em relação a área plantada de feijão, também é possível identificar

uma queda de mais de 2300 hectares entre os anos 90 e os anos de 2014/2015. Isso não significa menor oferta, mas sim um desenvolvimento significativo no segmento agrícola, comprovado pela produtividade (kg/ha) que nos anos 90 era de 510 e dobrou nesta década (ECONÔMICOS, 2015). Apesar de ser amplamente cultivado o feijão é um dos poucos produtos agrícolas que não suporta armazenamento prolongado, o que provoca aumento do tempo de cozimento e consequente redução da aceitação do consumo (DE OLIVEIRA *et al.*, 2011).

O valor nutritivo da proteína do feijão é baixo quando utilizado como única fonte proteica, entretanto, combinado com arroz, por exemplo, forma uma mistura mais nutritiva. Isso em função do feijão ser pobre em aminoácidos sulfurados, mas rico em lisina. Já o arroz é pobre em lisina e relativamente rico em aminoácidos sulfurados (MESQUITA *et al.*, 2007).

Outro fator, comum entre leguminosas, é que essas contem certos fatores anti-nutricionais como inibidores de tripsina, ácido fítico, taninos e oligossacarídeos (rafinose, estaquiose e verbascose) que limitam a utilização das proteínas e carboidratos (WANG *et al.*, 2010). O tratamento térmico aumenta significativamente a qualidade das proteínas nas leguminosas por inativação ou destruição de fatores anti-nutricionais sensíveis ao calor. O cozimento no tempo ideal resulta na redução de ácido fítico e taninos, mas um tratamento térmico excessivo reduz o valor nutritivo do feijão (WANG *et al.*, 2008).

O perfil nutricional do feijão pode ser alterado em função do tempo e condições de armazenamento, especialmente em ambientes de alta umidade e temperatura, comum em países tropicais (RUIZ-RUIZ *et al.*, 2008). As principais alterações observadas são deterioração da textura e aroma e aumento no tempo de cozimento em função do endurecimento dos grãos de feijão, fenômeno conhecido como “*Hard-to-cook*” (HTC) (BATISTA *et al.*, 2010). O fenômeno HTC inibe a separação das células durante a cocção, afetando a textura dos grãos cozidos e limita a disponibilidade das proteínas, em função da restrição física para o acesso de enzimas digestivas, o que resulta na diminuição do valor nutricional das sementes de feijão (ALONSO *et al.*, 2001). Outro processo que pode ocorrer em função de um armazenamento em condições ruins é o “*hardshell*”, relacionado aos grãos maduros e secos que não absorvem água quando embebidos por períodos relativamente longos (BOURNE, 1967; DE OLIVEIRA *et al.*, 2011). A porcentagem “*hard-shell*” é a

razão de grãos que não absorvem água depois de imersos, em relação ao total (RODRIGUES *et al.*, 2005; CORRÊA *et al.*, 2010).

3.2 AMIDO

Pela definição da legislação brasileira, amido é o produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais, semente (Brasil, 1978). O amido é a principal e mais abundante reserva de carboidratos das plantas, depositado na forma de grânulos insolúveis, em tecidos de armazenamento de grãos, tubérculos e raízes (COPELAND *et al.*, 2009).

Trata-se de um polímero natural versátil e útil, não somente por apresentar um preço reduzido, mas também por possibilitar alterações nas suas propriedades físico-químicas, por meio químico, físico ou enzimático (JOBLING, 2004).

As principais fontes para aplicações comerciais de amido são milho, batata, mandioca e trigo. Entretanto, em certos países há outras fontes com certa importância tais como arroz, batata doce, feijão e sorgo. Além disso, algumas plantas que possuem baixa ou nenhuma concentração de amilose, sendo denominadas de cerosas (*Waxy*), bem como as de alto teor de amilose (*Hylon*), também possuem interesse e aplicação comercial (VAMADEVAN e BERTOFT, 2015).

O amido existe na sua forma nativa como grânulos semicristalinos (Vamadevan e Bertoft, 2015), compostos por dois tipos de alfa-glucanos, amilose (AM) e amilopectina (AP), os quais representam aproximadamente 98-99% da massa seca, sendo que a razão entre os dois polissacarídeos varia de acordo com a fonte botânica (TESTER *et al.*, 2004). O conteúdo remanescente corresponde a pequenas quantidades de lipídios, minerais e fósforo (COPELAND *et al.*, 2009).

Amilose e amilopectina possuem diferentes estruturas e propriedades. A amilose é relativamente longa, com glucoses unidas predominantemente por ligações alfa-1,4. A amilopectina é muito maior que a amilose. A amilose possui um grau de polimerização (DP) entre aproximadamente 900 e 3300 e consiste de cadeias com um comprimento médio, entre 270-525 unidades de glucose. A fração de amilose ramificada possui entre 5 e 20 cadeias, dependendo da fonte do amido. A AM em solução, cristaliza facilmente, sendo um fenômeno conhecido com retrogradação, sob a forma de dupla-hélices empacotadas de modo a formar regiões amorfas

(VAMADEVAN e BERTOFT, 2015). A amilose forma complexo com ligantes, especialmente ácidos graxos, álcoois e iodo, sendo que com este, há um complexo de cor azulada composto por seis resíduos (RUNDLE e FRENCH, 1943).

A estrutura molecular da amilopectina é considerada mais complexa do que a da amilose, sendo que o grau de polimerização (DP) é muito maior, entre 4800 e 15900 AGU. O comprimento médio das cadeias é de somente 18-27 unidades de glucose (VAMADEVAN e BERTOFT, 2015). As cadeias são de dois tipos principais, nomeadas de cadeias curtas (6 a 36 resíduos) e cadeias longas (>36). Comparada às cadeias de amilose, podem ser consideradas relativamente curtas (TESTER *et al.*, 2004). Cerca de 5% dos resíduos estão envolvidos em ligações do tipo alfa-1,6 (pontos de ramificação) (VAMADEVAN e BERTOFT, 2015). Um amido normal consiste de aproximadamente 75% em massa de amilopectina ramificada e em torno de 25% em massa de amilose que é linear ou ligeiramente ramificada (SANDHU e SINGH, 2007).

Na sua forma nativa, o amido possui uma aplicação limitada, principalmente como um agente espessante ou ligante, em função de baixa resistência térmica, elevada tendência para a retrogradação (JOBLING, 2004; SINGH *et al.*, 2007). Para o uso doméstico, os amidos nativos frequentemente apresentam as características desejadas, contrário do que ocorre na indústria. As indústrias de alimentos demandam amidos específicos, produzidos sob medida (*tailor-made*), que não só apresentem propriedades interessantes durante o processo, mas também no período de estocagem (HERMANSSON e SVEGMARK, 1996). Assim, a modificação do amido, a qual envolve alterações nas características físicas e químicas – que melhoram sua funcionalidade, pode ser usada para adaptá-lo para aplicações pontuais (HERMANSSON e SVEGMARK, 1996).

A modificação do amido, segundo Singh *et al.* (2007), é comumente conduzida por meio de:

- Derivação como: esterificação, eterificação, ligações cruzadas (*cross-linking*).
- Decomposição: ácida ou enzimática e oxidação.
- Tratamento físico: uso de calor e umidade.

A modificação química é feita principalmente para aumentar a consistência de pasta, claridade e suavidade e para conferir estabilidade ao congelamento e descongelamento, bem como durante o armazenamento sob refrigeração (XU e SEIB,

1997). Os efeitos no amido da modificação química quanto as propriedades térmicas, morfológicas e reológicas podem ser quantificados usando técnicas instrumentais como: DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), MEV (Microscopia eletrônica de varredura), RVA (*Rapid Visco Analyser*), respectivamente (KAUR *et al.*, 2004; KAUR *et al.*, 2006)

Os grupos hidroxilas do amido estão sujeitas aos mais tipos de reações de modificação, como oxidação, esterificação, eterificação (ZHANG *et al.*, 2012). Modificações químicas envolvem a introdução/substituição de grupos funcionas na cadeia molecular do amido, resultando em expressivas alterações nas propriedades físico-químicas, nos comportamentos de gelatinização, empastamento e retrogradação, dependendo do grau de substituição e dos tipos de grupos empregados (SEOW e THEVAMALAR, 1993; LIU *et al.*, 1999; CHOI e KERR, 2003).

Segundo a RDC nº 259/2002, (Brasil, 2002), a declaração do amido como ingrediente deve ser dar na forma de “Amido” para amidos nativos e amidos modificados por ação enzimática ou física. Já para os modificados quimicamente, o termo a ser usado é “Amido modificado”.

3.2.1 Amido de feijão

Os legumes são uma fonte rica e acessível de proteína e carboidratos para uma grande faixa da população, especialmente em países em desenvolvimento (VARGAS-TORRES *et al.*, 2004). Dos carboidratos, polissacarídeos amiláceos e não amiláceos (fibras) são os constituintes predominantes, com uma quantidade quase que insignificante de oligossacarídeos (BRAVO *et al.*, 1998).

A funcionalidade do amido de feijão e do grão inteiro como ingredientes para alimentos, depende das propriedades do amido, especialmente aquelas relacionadas a gelatinização e empastamento. As leguminosas de modo geral, são subutilizadas como ingrediente para alimentos, apesar de apresentarem características que poderiam ser melhor exploradas (WANG e RATNAYAKE, 2014).

Existe uma fração do amido que é resistente às enzimas digestivas, passando pelo intestino delgado, chegando ao intestino grosso onde pode ser fermentado pela microflora local. À esta fração, dá-se o nome de Amido resistente (AR) e é definido como a soma de amido e produtos da degradação do amido não absorvidos pelo

intestino delgado de indivíduos saudáveis, como descrito pelo EURESTA (*European Flair Concerted Action*) em 1992 e citado por (ELMSTA, 2002). Por esta razão, a digestão de leguminosas, como o feijão, é mais lenta, consequentemente a taxa de aumento de glicose no sangue também, o que confere ao produto um baixo índice glicêmico, comparado a cereais ou batatas (DM *et al.*, 1982; TOVAR *et al.*, 1992).

A extração de amido de sementes é difícil dada a presença de proteína insolúvel e fibras finas as quais diminuem a sedimentação, dando um tom marrom ao precipitado (RATNAYAKE *et al.*, 2001). Há dois métodos que tem sido usados para essa finalidade, moagem a seco (amplamente utilizado na indústria) e a úmido, sendo que esses apresentam maior pureza (HOOVER *et al.*, 2010).

Apesar da grande quantidade de amido nas leguminosas, essa fonte de amido não vem sendo utilizada em função do baixo volume de produção e alto teor de amilose (30-38%), comparado os de cereais e tubérculos (23-28%), preferidos pela indústria. (WANi *et al.*, 2012). O alto teor de amilose resulta numa expressiva retrogradação durante o processamento e armazenamento, associado ao problema da sinérese (HOOVER e SOSULSKI, 1985). Outros fatores que restringem a aplicação estão associados ao seu restrito poder de inchamento, alta temperatura de gelatinização, alta taxa de sinérese e resistência à hidrólise enzimática. Consequentemente, pesquisas na área são necessárias para melhorar a funcionalidade dos amidos de leguminosas para os setores alimentícios ou não (HOOVER *et al.*, 2010).

3.2.2 Propriedades tecnológicas do amido

As propriedades de pasta e a gelatinização são determinantes para a aplicação industrial de amidos nativos e modificados. A gelatinização refere-se ao processo pelo qual o amido nativo perde o grau de ordem e a estrutura cristalina dos grânulos, tornando-se amorfo (AI e JANE, 2015). Pode ser promovida em diversos alimentos processados, em operações como: extrusão a quente de produtos à base de cereal, processos de assamento de pães e massas, bem como em molhos e recheios (SCHIRMER *et al.*, 2015). A gelatinização é uma reação endotérmica que requer uma suspensão com água em excesso, a qual atua como um plastificante (VAMADEVAN e BERTOFT, 2015). Durante o cozimento os grânulos do amido são gelatinizados,

perdendo a cristalinidade e organização estrutural. No resfriamento, as moléculas desagregadas do amido, primeiro formam um gel e então retrogradam gradativamente para um estado semicristalino, diferente do inicial (COPELAND *et al.*, 2009).

A gelatinização ocorre quando o amido é aquecido na presença suficiente de água. Os grânulos absorvem água e incham e a organização cristalina é rompida, de modo irreversível. De acordo com a teoria de Jenkins e Donald (1998), a água entra inicialmente nos anéis amorfos e em um certo grau de inchaço, uma tensão de rompimento é transmitida através de moléculas da região amorfa para a cristalina. As moléculas de amilose começam a lixiviar à medida que são rompidas sob cisalhamento e a viscosidade da pasta atinge o máximo, no qual o número de grânulos inchados e intactos é o maior. Na sequência, há uma redução na viscosidade de pasta, com os grânulos rompidos e as moléculas de amido dispersas na fase aquosa.

A capacidade e a velocidade de inchamento e quebra dependem da fonte botânica do amido, do gradiente de temperatura, força de cisalhamento e da composição da mistura, pensando no amido aplicado numa formulação (DEBET e GIDLEY, 2007).

A temperatura de gelatinização da maioria dos amidos está entre 60 e 80 °C. De modo geral, há uma correlação negativa entre conteúdo de amilose do amido e a temperatura de gelatinização e o pico de viscosidade (COPELAND *et al.*, 2009). Com o resfriamento a viscosidade da pasta aumenta com a formação de um gel pela interação intermolecular entre moléculas de amilose e amilopectina. Em amidos com 25% de amilose, as moléculas de amido formam uma rede com um gel firme, diferente do que ocorre em amostras de amido ceroso, os quais apresentam um gel mole, pois não estão na forma de rede (TANG e COPELAND, 2007).

No armazenamento, a retrogradação se dá e é um processo contínuo que pode ocorrer por um período prolongado. A amilose retrograda de minutos a horas e a amilopectina de horas a dias, dependendo da associação entre as cadeias que irá ocorrer (COPELAND *et al.*, 2009).

No arroz, a amilose contribui para a textura e adesividade, enquanto que fatores como temperatura de gelatinização, propriedades de cozimento e empastamento estão melhores correlacionados com a amilopectina (TRAN *et al.*, 2001). A retrogradação de amilose em alimentos processados tem uma importância considerável para as propriedades de adesividade, capacidade de absorção de água

e digestibilidade enquanto que a retrogradação da amilopectina é, provavelmente, mais importante no endurecimento de pães e bolos.

Tanto o comportamento do fenômeno da gelatinização quando as propriedades de pasta de misturas de água e farinha e amido e água, são comumente estudados a partir de análise de viscosidade, por meio do “*Rapid Visco Analyser*” (RVA) (ONWULATA *et al.*, 2014). Essa técnica simula o processamento do alimento. A Figura 1 traz uma curva típica de RVA, com um aumento de viscosidade até um máximo (Viscosidade de pico), seguido de um decréscimo até a Viscosidade mínima (*Hold Viscosity*), sendo essa diferença dada como a Quebra (*Breakdown*). A temperatura diminui e a viscosidade volta a subir até atingir seu valor final (Viscosidade final), em que essa diferença é tida como *Setback*, associada à tendência à retrogradação.

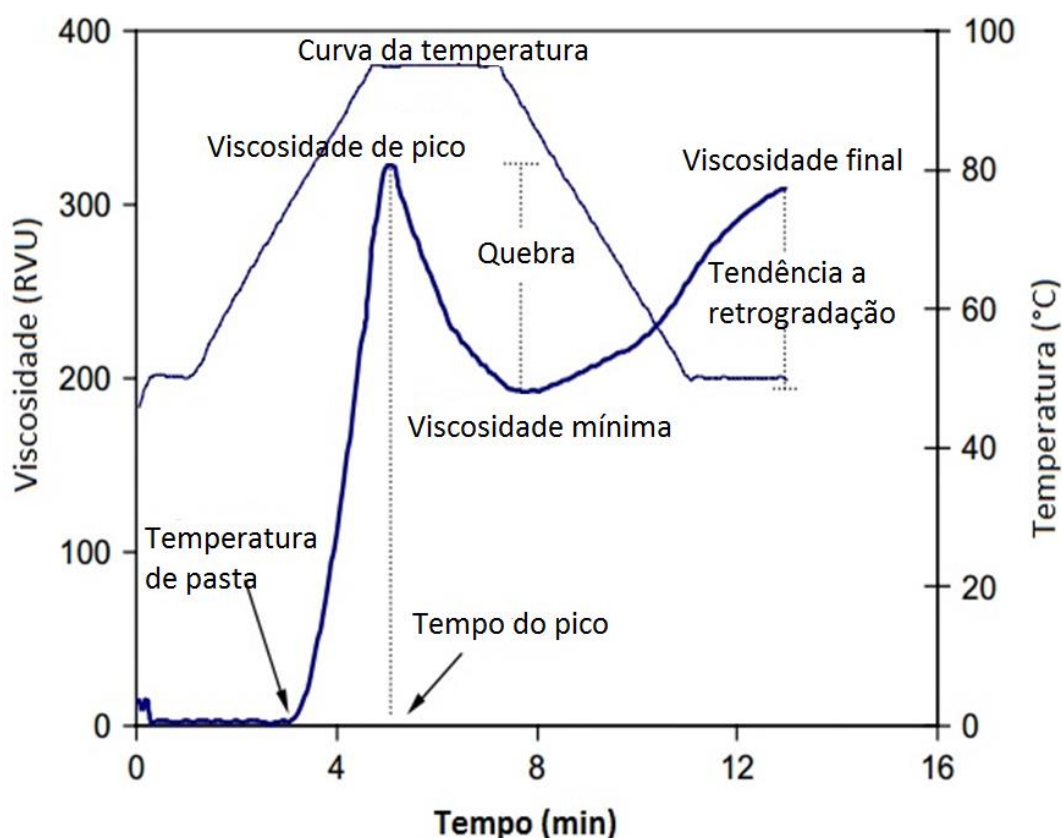


Figura 1 - Perfil típico de RVA para uma mostra de amido
Fonte: Adaptado de (COPELAND *et al.*, 2009)

Os grânulos de amido, geralmente, em água fria são insolúveis, mas quando aquecidos na presença de água em abundância, eles absorvem água e incham. A capacidade de absorção de água, padrão de solubilidade e comportamento de

inchamento dos grânulos de amido são de extrema importância a nível industrial, também influenciados pelos danos causados ao amido, que ocorre primeiramente pela moagem e extração (TESTER e MORRISON, 1994; VAMADEVAN e BERTOFT, 2015).

Uma importante propriedade dos amidos, usado nos produtos alimentícios, é a sua estabilidade ao congelamento e descongelamento, que está associada a quantidade de amilose. Amidos cerosos possuem maior estabilidade do que comparados aos nativos (ZHENG e SOSULSKI, 1998). Entretanto, para a maioria das aplicações, amidos ainda mais estáveis que os cerosos são necessários, e essa estabilidade pode ser obtida por ligações cruzadas (*cross-linking*) e estabilização (JOBBLING, 2004).

A estabilidade ao congelamento e descongelamento de amidos desempenha um papel fundamental na qualidade sensorial de alimentos congelados à base de amido. Uma vez que um alimento congelado é descongelado, a água é rapidamente separada da matriz. Essa separação em fases do gel e da água é sinérese, responsável pela perda de qualidade de produtos congelados (VAMADEVAN e BERTOFT, 2015).

3.2.3 Modificação química de amido por oxidação

Os amidos são modificados química e/ou fisicamente para aumentar sua resistência ao cisalhamento, hidrólise ácida, temperaturas altas e diminuição da velocidade de retrogradação (HOOVER *et al.*, 2010).

Amidos oxidados são amplamente utilizados nas indústrias de papel, têxtil e de alimentos para fornecer colagem superficial e propriedades de revestimento. Apesar da maior aplicação não ser na área de alimentos, nesse ramo vem crescendo o interesse das indústrias em função da baixa viscosidade, alta estabilidade, claridade, capacidade de formação de filme e propriedades de ligação (KUAKPETOON e WANG, 2001). Tem sido aplicado em alimentos para revestimento e agentes selantes de confeitaria, emulsificante, condicionador de massa para pães, como substituto da goma arábica e agente ligante em emulsões (CHATTOPADHYAY *et al.*, 1997).

Amidos oxidados são produzidos pela reação do amido com uma quantidade específica de agente oxidante, sob condições controladas de temperatura e pH

(WANG e WANG, 2003). O principal agente oxidante utilizado é o hipoclorito de sódio (NaClO) e o número de grupos carbonilas e carboxilas no amido oxidado, indicam o grau da oxidação (WUZRURG, 1986). Durante a modificação, duas principais reações ocorrem, segundo (WUZRURG, 1986; KUAKPETOON e WANG, 2006). Na primeira, as hidroxilas do amido são oxidadas à carbonila e então à carboxila, ocorrendo primeiramente nos grupos funcionais dos carbonos C-2, C-3 e C-6, conforme mostra a Figura 2. Na segunda, a oxidação causa a degradação das moléculas de amido, principalmente pela clivagem das moléculas de amilopectina e amilose, pela ruptura das ligações glicosídicas α -1,4. Pelo mecanismo da reação, proposto por WUZRURG (1986), a avaliação da oxidação pode ser feita pela quantificação do conteúdo de carbonila e carboxila e pelo grau de despolimerização.

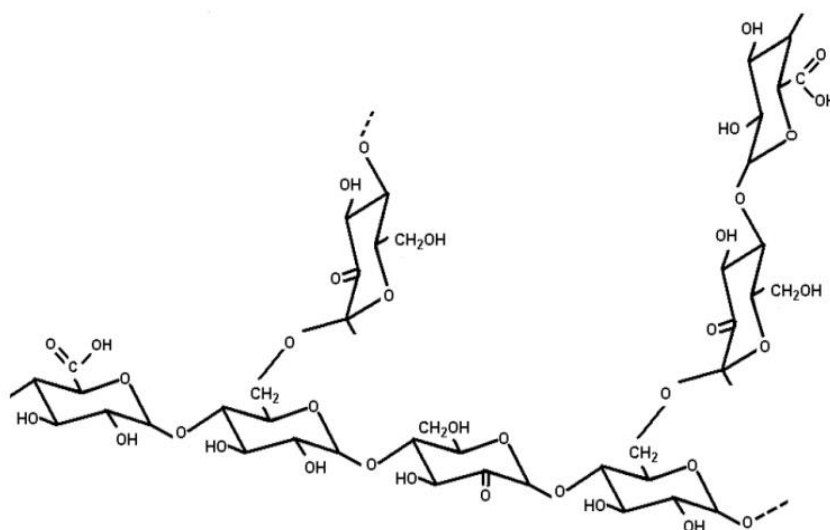


Figura 2 - Estrutura do amido parcialmente oxidada
Fonte: (FRANCO et al, 2002).

O grau de extensão da oxidação pode ser influenciado por fatores como pH, temperatura, concentração dos reagentes, fonte do amido e sua estrutura molecular (WUZRURG, 1986). Estudos de KUAKPETOON e WANG (2001) mostraram uma susceptibilidade maior à oxidação do amido de batata em comparação com o de arroz. Isso estaria associado ao arranjo cristalino mais fraco exibido pelo amido de batata, evidenciado pelo padrão de difratogramas tipo B, o qual apresenta menor cristalinidade que o tipo A, encontrado no amido de arroz (HSIEN-CHIH e SARKO, 1978; KUAKPETOON e WANG, 2006).

Na modificação com NaClO, quanto maior a porcentagem de cloro ativo adicionado ao amido, maior será a conversão. Geralmente, a máxima concentração usada em massa de amido seco numa conversão, é em torno de 5 a 6 % (WUZRURG, 1986). Uma vez terminada a adição do oxidante, segundo esse mesmo autor, o pH da solução deve ser ajustado para 6,0-6,5 e para evitar que qualquer excesso de hipoclorito continue disponível, faz-se a adição de um agente redutor, tal como bissulfito. O amido é lavado, filtrado e seco até a umidade de equilíbrio ser atingida. Em pHs baixos, a tendência é de formação de aldeídos, em valores altos, de grupos carboxílicos. Uma vez que os grupos carboxílicos desempenham um papel importante na estabilização das moléculas de amilose, minimizando a retrogradação, as reações de oxidação concentram-se numa faixa de pH básico que favorece a produção desses grupos (WUZRURG, 1986).

3.2.4 Modificação química de amidos por acetilação

A acetilação é uma modificação química usada pela indústria. A introdução de grupos acetil interrompe a estrutura ordenada do amido nativo e interfere na reorganização da amilose e amilopectina no amido gelatinizado, conduzindo a uma menor temperatura de gelatinização e aumento do poder de inchamento, solubilidade e estabilidade de armazenamento (WUZRURG, 1986).

A acetilação pode ser realizada a fim de melhorar as propriedades físicas, químicas e tecnológicas do amido (XU *et al.*, 2004a). Os amidos acetilados são classificados em baixo, intermediário e de alto grau de substituição (DS). Os de baixa DS (0,01-0,2) podem atuar como agentes de texturização, ligantes, de adesão, espessantes, estabilizantes. Amidos acetilados com um grau baixo de substituição podem ser obtidos pela esterificação do amido nativo com anidrido acético em um meio aquoso, na presença de um catalisador alcalino, como hidróxido de sódio. (WANG e WANG, 2002)

No amido acetilado, parte dos grupos hidroxilas são convertidos a grupos acetil, conforme o esquema da Figura 3. A introdução de acetil reduz a repulsão entre as moléculas de amido e assim, aumenta o poder de inchamento e a solubilidade do grânulo de amido, diminui a retrogradação, promove maior claridade da pasta e estabilidade ao congelamento e descongelamento (WANI *et al.*, 2012).

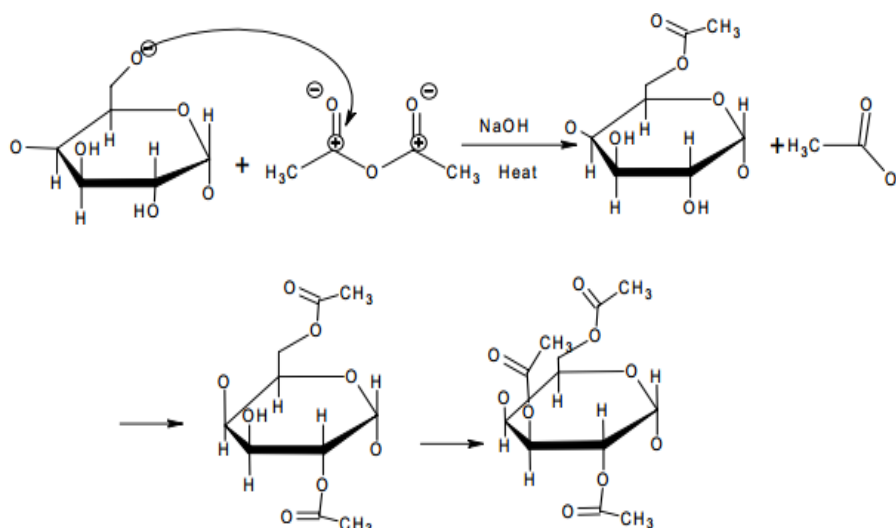


Figura 3 - Esquema de acetilação, com substituição da hidroxila
Fonte: (XU et al, 2004b).

Esses tipos de amidos são amplamente utilizados em uma gama de alimentos, incluindo produtos de forno, recheios de tortas, molhos, sopas, alimentos congelados, alimentos infantis e lanches (COLUSSI *et al.*, 2014). Para esses mesmos autores, as mudanças provocadas pelos grupos acetil depende da fonte botânica, do DS, da razão entre amilose e amilopectina e da estrutura molecular do amido. Além desses pontos, Huang *et.al.* (2007) citam outras variáveis importantes como: tipo e concentração do reagente, pH e tempo da reação e presença de catalisador.

Em um trabalho de avaliação de propriedades físico-químicas de amidos de feijão submetidos a acetilação, Wani *et al.* (2012) obtiveram uma redução no valor de *Setback* (tendência à retrogradação), temperatura de pasta, entalpia de gelatinização e dureza do gel, em comparação com as amostras nativas.

3.3 EMPANADOS CÁRNEOS

3.3.1 Contexto histórico

Há algum tempo que os produtos empanados ganharam os mercados e há uma tendência de crescimento no setor. Em 1982 o consumo per capita nos Estados Unidos da América era de 2,27 kg, passando para 6,82 kg em 1992 (MUKPRASIRT *et al.*, 2000) A produção de empanados está ligada com a cadeia de produção de aves. O rápido crescimento do consumo dessa fonte de proteína esteve associado à

imagem de produto saudável, preço, oferta e investimento em desenvolvimento de novos produtos.

No passado, as carnes de aves eram consumidas inteiras, frescas ou congeladas. Mais tarde, a indústria passou a produzir cortes, ofertando aos consumidores porções menores e também investiu em produção de produtos específicos para períodos do ano, como Natal.

Na sequência, houve investimento na industrialização dessa carne, o que correspondia a 3 % das vendas nos anos 60 na América do Norte e atualmente, chega aos 60% (BARBUT, 2012). Mais tarde, nos anos 70, o desenvolvimento do “*chicken nugget*” trouxe um impacto significativo para o aumento do consumo. Entretanto, o empanamento comercial é ainda mais antigo. Já em 1937, em Missouri, havia sido desenvolvida a primeira linha comercial para empanamento de filés de peixe (Barbut, 2015). Em 2012, Tyson Foods, Cargill Meat Solutions, Sysco Corp., ConAgra Foods, Keystone Foods e OSI Group, estiveram entre as dez maiores companhias da indústria de carne e frango (WATROUS, 2013). Produtos empanados e/ou soluções para o setor são os pontos em comum dessas empresas multibilionárias.

3.3.2 Produtos empanados

A crescente tendência em gastar menos tempo preparando alimentos tem contribuído para o aumento na demanda de produtos congelados *ready-to-heat* (pronto-para-aquecer) (MIRANDA *et al.*, 2010). Assim, alimentos empanados apresentam um aumento no consumo, tanto em países desenvolvidos quanto nos em desenvolvimento (VARELA *et al.*, 2008).

Segundo Fellows (2006), coberturas de massa ou de farinha de rosca são aplicadas a pescados, carnes ou hortaliças com o objetivo de melhorar a aparência e atributos sensoriais, aumentando a diversidade de produtos. A maioria dos produtos fritos incorporam coberturas que são utilizadas para agregar valor ao produto, melhorando textura, sabor e aroma, além de massa e volume (XUE e NGADi, 2006).

Dentre todas as características desenvolvidas nesses produtos, a crocância é uma das mais importantes, sendo considerada um atributo crítico de aceitação por parte dos consumidores (MASKAT e KERR, 2002). Uma vez demonstrado quão decisivo é este fator, mensurá-lo é de extrema importância, entretanto há limitações e

pontos inconclusivos nas análises (ANTONOVA *et al.*, 2004). Segundo Varela *et al.* (2008), alguns estudos avaliaram a crocância da crosta separada do substrato após fritura, por meio de perfuração com probe conforme estudaram Baixauli *et al.* (2003), Maskat e Kerr (2002) e Salvador *et al.* (2005) ou com uma célula de cisalhamento de Kramer (LING *et al.*, 1998). Outros, fritaram o líquido de empanamento sozinho ou sobre uma base metálica, e perfuraram as amostras com probes cônicos ou cilíndricos (FAN *et al.*, 1997; MOHAMED *et al.*, 1998; MATSUNAGA *et al.*, 2003).

Mundialmente conhecido, os nuggets originalmente eram feitos do músculo inteiro, empanado antes da fritura. Atualmente, há uma diversidade de matérias-primas e ingredientes, que compõe a formulação, de modo a permitir uma praticidade maior durante o processo produtivo, além da diversificação do formato de apresentação do produto (BARBUT, 2002).

Os produtos cobertos no empanamento apresentam no centro um produto cárneo proteico, envolto por um revestimento à base de cereais, como a farinha de trigo (BARBUT, 2015). Para esse autor, o processo básico para a produção de um empanado seria:

- Preparo da carne;
- *Pre-dusting*;
- *Battering*;
- *Breading*;
- Fritura;
- Congelamento.

3.3.3 *Pre-dusting*

A Figura 4 esquematiza as camadas do empanamento de uma porção de carne. A primeira camada, denominada de *pre-dust*, é uma fina cobertura, geralmente composta por farinha e fica em contato direto com o substrato. Comumente usada como a primeira camada, antecede a aplicação do *batter* e do *breading* e sua aderência ocorre em função da absorção de água da superfície cárnea (BARBUT, 2002). A adição de albumina ou proteína de origem vegetal pode ser feita, de modo a compor um *mix*, o que aumenta a adesão à carne (DEGENHARDT, 2003; BARBUT, 2015).

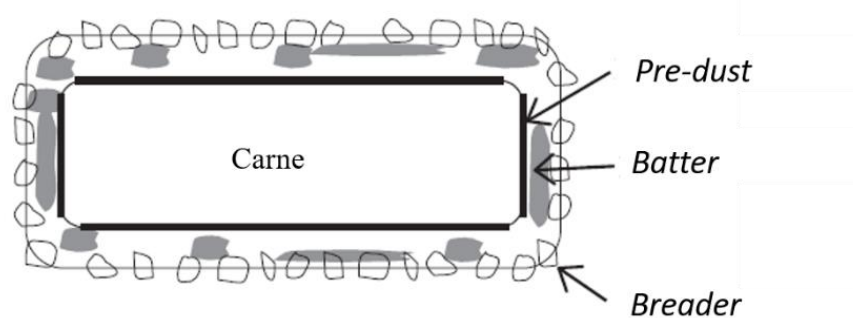


Figura 4 - Detalhamento das camadas de um produto empanado
 Fonte: Adaptado de (BARBUT, 2002).

Em caso de uso da porção inteira do músculo, Barbut (2015) ressalta a importância de adicionar a carne em tambores para aplicação da camada. Ao utilizar um substrato heterogêneo, o *pre-dust* contribui para melhorar a aderência da cobertura com a base, superando o problema da irregularidade da superfície (DILL *et al.*, 2009).

Essa camada não deve ser muito espessa, o que levaria a problemas de aglomeração na superfície e produtos sem uniformidade, pelo impedimento das próximas camadas aderirem à superfície. Para minimizar a ocorrência desse problema, industrialmente utiliza-se sopradores e/ou mesas de vibração, responsáveis pela retirada do material em excesso (BARBUT, 2002).

A camada de *pre-dust* é frequentemente utilizada para carrear temperos e especiarias. Isso deve-se ao fato da alta volatilidade desses compostos, de modo que adicioná-los nessa etapa, representa uma proteção dos mesmos, pelas camadas que virão na sequência, ocorrendo uma espécie de envelopamento (BARBUT, 2002; BORTOLUZZI, 2006).

3.3.4 *Battering*

Batter é um termo em inglês que diz respeito à suspensão dos ingredientes usados para cobrir um produto, portanto, é o que podemos chamar de líquido de empanamento.

Definido como uma mistura líquida composta por água, sal, fermento químico, podendo ter entre outros ingredientes em menor proporção como, farinha de milho,

óleo, derivados de leite, gomas, aromatizantes (SUDERMAN, 1983; BARBUT, 2002; ALBERT *et al.*, 2009).

Os substratos, que podem ter passado pelo *pre-dust* – descrito em 2.3.3, são imersos nesta mistura antes de serem enfarinhados e fritos. O *batter* é responsável pela adesão do substrato e da camada seguinte, denominada *breader* (Seção 2.3.5) (DILL *et al.*, 2009)

Os *batters* podem ser classificados como *batter* de: adesão, coesão ou *tempura*, mas todos devem apresentar a característica de aderir ao produto. O primeiro tem como principal função a adesão ao produto cárneo. O segundo, com função de envolver o produto e por fim o último, usado para criar uma camada aerada em torno do produto (BARBUT, 2015). A Tabela 1 traz as categorias de *batter* e suas principais características.

Tabela 1 - Principais diferenças entre os *Batter* de adesão, coesão e *tempura*.

Característica	<i>Batter</i> de Adesão	<i>Batter</i> de Coesão	<i>Batter tempura</i>
Função	Aderir ao produto cárneo	Formar uma casca ao redor do produto	Criar uma camada aerada ao redor do produto
Principais ingredientes	Amido	Farinha de trigo	Farinha, amido e <i>leavening</i> .
Viscosidade	Baixa	Média	Alta
Sólido: Água*	1:1,4 a 1:1,9	1:1,5 a 1:2	1:1 a 1:3

Fonte: O autor. Informações obtidas de (BARBUT, 2002; DILL *et al.*, 2009; BARBUT, 2015).

* Em massa

Dentre os ingredientes que normalmente estão presentes, a farinha de trigo é um dos mais importantes. A base da composição desse ingrediente é proteína e carboidrato. O amido é o principal constituinte dos carboidratos da farinha, conferindo adesão ao produto, ainda mais sob a forma modificada (BARBUT, 2002).

A temperatura do substrato de empanamento interfere na aderência do revestimento ao material. A superfície congelada, total ou parcialmente, ocasiona dificuldades no *pre-dusting* e na adesão do *batter*, apesar de apresentar certa vantagem na manipulação (BARBUT, 2015).

3.3.5 Breadding

Usualmente aplicada em cima do substrato que já passou pelo *battering*, o *breadding* tem como principal objetivo melhorar a aparência e textura do produto, além de aumentar volume e massa final (BARBUT, 2002). O *breadder* é composto por um produto processado termicamente, à base de cereal, que foi reduzido a partículas menores. Baseado no tamanho de partículas utilizado nas coberturas, essa espécie de farinha pode ser classificada em três categorias: pequena (tamanho da partícula ≤ 60 mesh), média (tamanho da partícula entre 20 e 60 mesh) e grande (tamanho da partícula > 20 mesh) (MASKAT e KERR, 2002). A adesão deste material ao substrato proteico ocorre pela camada anterior, *battering* (Seção 2.3.4), a qual atua como uma espécie de cola, ligando as camadas (BARBUT, 2002).

Existem quatro tipos de *breadding*, a saber: *Crackermeal*, *American bread crumbs*, *Japanese-style crumbs* e *flour coaters*. A Tabela 2 mostra alguns atributos que os diferenciam.

Tabela 2 - Atributos de *breadding* utilizados em alimentos empanados

Característica	<i>Crackermeal</i>	<i>American bread crumb</i>	<i>Japanese bread crumb</i>	<i>Flour coating</i>
Granulometria	Fina	Média	Grossa	Muito fina
Estrutura	Floco plano	Floco granular	“Queijo ralado”	Grânulos finos
Fritura	Completa	Completa ou Parcial	Completa ou Parcial	Completa
Custo	Baixo	Intermediário	Alto	Baixo
Outras	Aplicador convencional		Aplicador específico	

Fonte: Adaptado e traduzido de (BRANNAN, 2008).



Figura 5 - Típicos *breeding* utilizados nos sistemas de empanamento
 Fonte: Imagens do Google editadas pelo autor

A Figura 5 mostra imagens dos tipos de *breeding*. As diferenças de granulometria podem ser observadas, ficando evidente que o *flour coating* é claramente mais fino que os demais. O *Japanese bread crump* se assemelha ao tipo americano, diferindo principalmente no formato dos flocos, por serem mais alongados. Entre todos os exemplos mostrados, trata-se do *breeding* mais caro, principalmente por exigir um equipamento diferenciado para aplicação. Assim, seu uso se justifica apenas quando o substrato é diferenciado (BARBUT, 2002). O *American bread crump* também é conhecido como “Estilo-caseiro”, por ser preparado em muitos lares americanos. Sua farinha resulta numa crosta distinta, que resulta em um produto de boa aparência com o processo de fritura (BARBUT, 2002). O *flour coating* nada mais é do que uma cobertura de farinha. O produto deve ser frito completamente, ou seja, não pode ser pré-frito para ter seu processo de cocção finalizado em forno. Trata-se de uma cobertura de baixo custo e resulta numa matriz de cobertura muito densa (BARBUT, 2002). O *crackermeal*, conhecido com *Cracker* tradicional, é muito popular, de modo que seu preço também não é alto. Este *breeding* apresenta flocos planos que possibilitam uma otimização nas linhas de processamentos. Apresenta granulometria fina, o que resulta numa maior uniformidade da superfície coberta (BARBUT, 2002).

3.3.6 Fritura

A fritura consiste na imersão do produto em óleo a 180-200°C, por um período de tempo relativamente curto, no que se denomina de pré-fritura, ou por um período de tempo maior, chamada de fritura completa. (DILL *et al.*, 2009)

A operação de fritura é utilizada por duas razões. A primeira é desenvolver uma coloração diferenciada, em tons de amarelo a marrom na superfície. A segunda, é fixar o sistema de cobertura que irá permanecer melhor aderido para a sequência do processo (BARBUT, 2002). Além das características sensoriais, o processo de fritura garante a inativação de microrganismos patogênicos (BARBUT, 2015).

Durante esta operação, o calor proveniente do aquecimento do óleo é transferido para o alimento, passando por meio das camadas de cobertura. A água do *batter* e do substrato, em função da alta temperatura, em parte é convertida em vapor e segue do interior do empanado rumo a superfície e uma porção do óleo é absorvida pelo produto. Como resultado, tem-se um produto frito com propriedades sensoriais alteradas, com um sabor e textura característicos (DILL *et al.*, 2009).

Uma vez que o produto é colocado no óleo quente, tem início um barulho típico da fritura. Isso indica que a água da superfície do produto está evaporando, em função da temperatura do meio ser maior que a da ebulição da água. Os espaços criados pela evaporação da água são preenchidos por óleo, por isso há um ganho de massa do produto frito (BARBUT, 2015).

A temperatura é uma variável importante pois influencia na relação umidade/óleo absorvida pelo produto. Dentro da realidade dos processos que envolvem alimentos, para valores baixos de temperatura, uma quantidade maior de óleo é absorvida pelo produto. Ao contrário, para elevadas temperaturas o processo de fritura torna-se acelerado e ocorre que a superfície é selada e as trocas de água/gordura são reduzidas (DILL *et al.*, 2009). Entretanto, aplicar calor de modo excessivo pode resultar na deterioração do óleo, além de coloração inadequada e cozimento incompleto no centro do produto.

Industrialmente, a fritura é um processo contínuo no qual o óleo pode ser aquecido por resistências ou tubos com a passagem de vapor. O produto segue numa esteira submersa no óleo, passando pelo tanque de fritura, como mostra a Figura 6. Partículas se desprendem da cobertura, portanto é necessário que haja um sistema

de filtração do óleo. Uma vez que o produto absorve uma quantidade de gordura, também é necessária que seja feita a reposição continuamente (BARBUT, 2002).

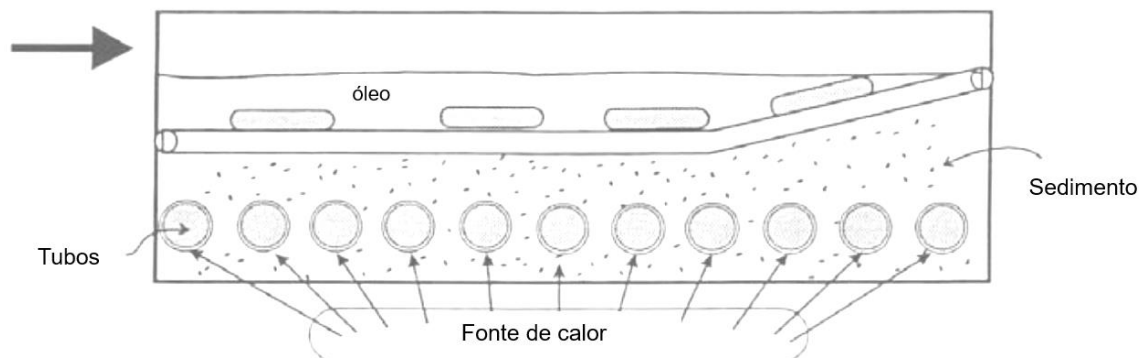


Figura 6 - Diagrama esquemático de um fritador contínuo
Fonte: Traduzido de (BARBUT, 2015)

Um dos problemas associados aos produtos empanados diz respeito à quantidade de óleo absorvido durante a fritura. O elevado consumo de produtos fritos associado a outras práticas não saudáveis, é uma das causas da obesidade no mundo, como resultado do aumento de ingestão de gordura (GAMONPILAS *et al.*, 2013). Fatores como qualidade do óleo, tempo de fritura e temperatura do óleo, forma, composição e porosidade do produto entre outros, podem interferir nesse sentido (FISZMAN, 2009). Adição de gomas, amidos, proteínas, aplicação de filmes, substituição parcial da farinha de trigo por farinha de milho, são algumas alternativas que caso a caso, podem contribuir para uma menor absorção de óleo (FISZMAN, 2009; GAMONPILAS *et al.*, 2013). Não houve relatos de estudos, até a finalização da presente dissertação, sobre a aplicação de amido de feijão em empanados cárneos, portanto, estudos nessa área podem trazer informações sobre o desempenho tecnológico desse ingrediente nas diversas etapas de empanamento.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Os feijões (*Phaseolus vulgaris* L.) para extração de amido foram adquiridos no mercado local de Ponta Grossa-PR, assim como a farinha de trigo, bolacha Cracker, carne de frango e sal, utilizados para o empanamento. Os reagentes utilizados apresentavam pureza analítica, cumprindo as exigências legais para as análises. Os padrões de amilose e amilopectina de batata, A-0512 e Fluka-10118, respectivamente, foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich e Fluka (Saint Louis, MO, EUA).

Equipamentos e utensílios utilizados foram disponibilizados pelo Centro de Tecnologia Agroalimentar (CTA/Departamento de Engenharia de Alimentos) e pelo Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Extração do amido de feijão

A extração do amido foi feita de acordo com a metodologia proposta por Bedin (2014).

Os feijões, totalizando 4 kg, foram secos em estufa de circulação de ar (Tecnal, TE 394/1, Piracicaba, SP, Brasil) a 45 °C por 24h e moídos em moinho modelo IKA M-20 (IKA-Werke, Staufen, Alemanha) para obtenção de uma farinha.

A obtenção do amido se deu em extrações a partir de 100 g de farinha. Para a extração do amido, essa quantidade de farinha de feijão foi dispersa em uma solução de NaOH [0,005 mol L⁻¹] na proporção de 1:10 (massa/volume), sob agitação por 45 minutos, em um agitador mecânico IKA RW-20 (IKA-Werke, Staufen, Alemanha).

Na sequência, em centrífuga refrigerada Rotina 420R a 8514 ×g (8000 rpm) a 10 °C por 10 minutos (Hetiich, Tuttlingen, Alemanha), a suspensão foi centrifugada. O sobrenadante foi separado e refrigerado para posterior obtenção da proteína solúvel, pela adição de HCl até pH < 4,0. Do residual, separou-se com espátula a proteína insolúvel do amido. Este foi resuspenso em água e tamisado em peneira 325 mesh

(abertura 0,044 mm), para separação da parte fibrosa. A sequência operação de lavagem, tamisação e centrifugação foi repetida até uma completa separação das partes.

Após a sequência de purificação do amido, ajustou-se o pH da suspensão para 6,5 com HCl [0,01 mol L⁻¹]. O amido foi filtrado com uma bomba de vácuo, sendo lavado três vezes com água para remover os sais. Gotas de Nitrato de Prata 0,1 mol L⁻¹ foram adicionadas para verificar a completa remoção dos reagentes utilizados na extração.

O amido purificado foi seco em estufa de circulação de ar a 40 °C por 24 horas, peneirado a 60 mesh e acondicionado para futuras análises. Um esquema geral pode ser visto na Figura 7.

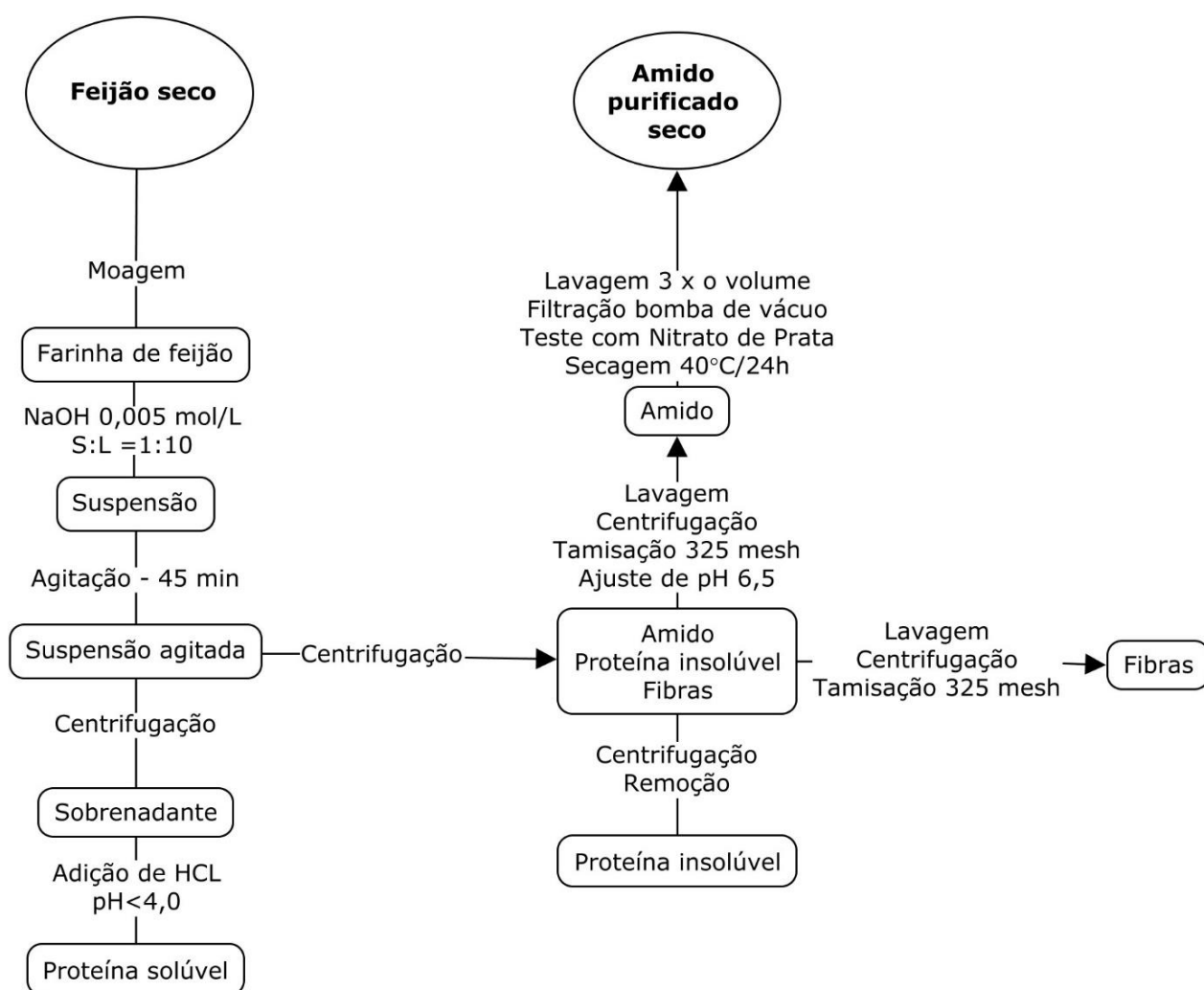


Figura 7 - Esquema para obtenção do amido purificado de feijão
Fonte: O autor

4.2.2 Oxidação dos amidos

A metodologia usada para a oxidação foi adaptada de (WANG e WANG, 2003). Uma suspensão de amido a 35% (m m^{-1}), foi preparada pela adição de água destilada ao amido, em um béquer de vidro. Em seguida, fez-se o ajuste do pH para 9,5 com NaOH [2 mol L^{-1}] sob agitação constante, por meio do agitador mecânico IKA RW 20 (IKA-Werke, Staufen, Alemanha). A adição do hipoclorito de sódio (NaClO) com a concentração cloro ativo de 2% (v p^{-1}), foi feita de forma lenta, mantendo o pH em 9,5 com H_2SO_4 [2 mol L^{-1}], mantendo nessa faixa por 50 minutos adicionais, sob agitação. Na sequência, corrigiu-se o pH para 7,0 com H_2SO_4 [2 mol L^{-1}], filtrou-se à vácuo e lavou-se com água destilada. O amido retido no papel filtro foi seco a $40^\circ\text{C}/24\text{h}$, posteriormente tamisado a 60 mesh e acondicionado em embalagem plástica, dentro de frascos de vidros identificados e protegidos de umidade, luz solar e altas temperaturas.

4.2.3 Determinação de carbonilas

O conteúdo de carbonila foi determinado pelo método titulométrico conforme (SMITH, 1967). Quatro gramas de amido foram suspensos em 100mL de água em um béquer de 500 mL. A suspensão foi gelatinizada em água fervente por 20 minutos, resfriada a 40°C e teve o pH ajustado para 3,2 com HCl [$0,1 \text{ mol L}^{-1}$]. Adicionou-se 15 mL de reagente hidroxilamina cujo preparo está descrito na sequência. Manteve-se o conteúdo sob agitação e temperatura de 40°C por 4 h, em um Banho Dubnoff (Tecnal, TE-053, Piracicaba, SP, Brasil). O excesso de hidroxilamina foi determinado rapidamente por titulação até pH 3,2 com solução padronizada de HCl [$0,1 \text{ mol L}^{-1}$]. Um branco foi feito apenas com água e hidroxilamina, sob as mesmas condições.

Para o preparo do reagente hidroxilamina, dissolveu-se 25 g de hidroxilamina hidrocloreada ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) em 100 mL de NaOH [$0,5 \text{ mol L}^{-1}$]. e em seguida ajustou-se o volume para 500 mL com água destilada. O teor de Carbonila é calculado pela Equação 1:

$$\% \text{CO} = \frac{(V_b - V_a) \cdot M_{\text{HCl}} \cdot 0,028}{m} \cdot 100 \quad \text{Equação 1}$$

Em que V_b e V_a são, respectivamente os volumes gastos na titulação do branco e da amostra, M_{HCl} é a molaridade da solução de HCl corrigida pelo fator de correção, m é a massa de amido em base seca.

4.2.4 Determinação de carboxilas

O conteúdo de carboxila foi determinado pelo método titulométrico conforme (SMITH, 1967). Aproximadamente dois gramas de amido foram adicionados a 25 mL de HCl [0,1 mol L⁻¹], e agitado por 30 minutos. A suspensão foi filtrada a vácuo com 400 mL de água destilada. O amido retido no papel foi transferido para um béquer de 500 mL e o volume ajustado para 300 mL, com água destilada. A suspensão foi aquecida em água fervente por 15 minutos, até completa gelatinização. A dispersão quente de amido foi ajustada para um volume final de 450 mL com água destilada e titulada até pH 8,3 com NaOH [0,01 mol L⁻¹] padronizado. Um branco foi feito com amido nativo. O teor de carboxilas é calculado pela Equação 2:

$$\% \text{COOH} = \frac{(V_a - V_b) \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot 0,045}{m} \cdot 100 \quad \text{Equação 2}$$

Em que V_b e V_a são, respectivamente os volumes gastos na titulação do branco e da amostra, N_{NaOH} é a Normalidade da solução de NaOH, m é a massa de amido em base seca,

4.2.5 Acetilação do amido

A acetilação do amido, foi conduzida segundo métodos descritos por WUZRURG (1964), utilizado por (HONG *et al.*, 2016), com pequenas modificações. Uma suspensão de amido em água destilada, na concentração de 35%, foi feita em um béquer de 2 L. O sistema foi deixado sob agitação mecânica, (IKA-Werke, Staufen, Alemanha) e o pH ajustado para 8,0-8,5 com uma solução NaOH [1 mol L⁻¹]. Adicionou-se lentamente o volume pré-determinado de anidrido acético, equivalente a 6% (v m⁻¹) em relação a massa de amido, mantendo o pH na mesma faixa com

NaOH [1 mol L⁻¹]. A reação ocorreu por 60 minutos e ao término da modificação, o pH foi ajustado para 5,5 com HCl [1 mol L⁻¹]. A suspensão de amido acetilado foi lavada 3 vezes e filtrada a vácuo. O amido acetilado retido no papel filtro foi seco em estufa a 40°C/24h, na sequência foi tamisado a 60 mesh e acondicionado. O mesmo procedimento foi conduzido para acetilar a amostra previamente oxidada, levando a uma dupla modificação (oxidação seguida de acetilação).

4.2.6 Quantificação do grau de substituição

O grau de acetilação foi determinado de acordo com (SINGH, 2004). O amido acetilado (1,0 g em base seca), foi adicionado a um frasco de 250 mL e 50 mL de álcool 75 % (v v⁻¹, em água destilada) foram acrescentados. O frasco coberto foi agitado, aquecido a 50°C por 30 minutos e naturalmente resfriado a 25°C. Na sequência, 40 mL de NaOH [0,5 mol L⁻¹] foram adicionados. O excesso da base foi titulado com HCl padronizado [0,5 mol L⁻¹] usando fenolftaleína como indicador. Uma amostra de amido nativo foi utilizada como branco. O conteúdo de acetil e o grau de substituição foram calculados pelas Equações 3 e 4, respectivamente.

$$\% \text{ Acetil} = \frac{(V_b - V_a) \cdot M_{HCl} \cdot 0,043}{m} \cdot 100 \quad \text{Equação 3}$$

$$DS = \frac{162 \cdot \% \text{ Acetil}}{4300 - 42 \cdot \% \text{ Acetil}} \quad \text{Equação 4}$$

Em que: V_b é o Volume de HCl gasto na titulação do branco, V_a o volume de HCl usado na titulação da amostra, m é a massa do amido em base seca, M_{HCl} a Molaridade da solução HCL corrigida pelo fator de correção e 0,043 um fator de conversão, 162 é a massa molar da glucose, 4300 é a massa molar do grupo acetil multiplicado por 100, e 42 é a massa molar do grupo acetil subtraído da massa de um átomo de hidrogênio.

4.2.7 Teor de umidade

A determinação de umidade foi realizada de acordo com a metodologia contida no guia de análises para alimentos do Instituto Adolfo Lutz (1985). Uma massa de 3 g da amostra foi pesada em cadinhos de porcelana, previamente preparados. Em seguida os cadinhos foram colocados em estufa a 105 °C/ 24 h. Na sequência, os cadinhos foram retirados da estufa e acondicionados em dessecador. Quando resfriados, foram pesados e a umidade foi determinada pela diferença de massa, sendo expressa em porcentagem.

A umidade também foi determinada de forma acelerada, por meio de um analisador de umidade Sartorius MA 150 (Sartorius, Goettingen, Alemanha), segundo recomendações do fabricante.

4.2.8 Teor de Lipídeos

A determinação da fração lipídica das crostas dos empanados foi realizada com no mínimo três repetições, por meio do extrator Soxhlet, utilizando hexano como solvente para extração. As amostras foram pesadas (3 g) e acondicionadas em um cartucho de papel filtro. Ao extrator, foi acoplado um balão que permaneceu em contato com uma chapa de aquecimento durante 4 h. A gordura foi determinada pela diferença de massa e foi expressa em porcentagem.

4.2.9 Claridade das pastas

A claridade das pastas foi determinada em triplicata, por medidas de transmitância (%) em espectrofotômetro UV-1280 (Shimadzu, Quioto, Japão) a 650 nm. Suspensões aquosas de amido a 1 % (p v⁻¹) em água deionizada, foram avaliadas contra um branco usando água, de acordo com a metodologia de Craig et al (1989) e utilizadas por (NOVELO-CEN e BETANCUR-ANCONA, 2005; APLEVICZ e DEMIATE, 2007; BEDIN, 2014). As suspensões foram aquecidas em banho de água fervente por 30 minutos, com agitação em intervalos regulares e resfriadas até temperatura ambiente antes das leituras.

4.2.10 Conteúdo de amilose aparente

O teor de amilose aparente foi determinado conforme metodologia utilizada por Ovando-Martínez *et al* (2011), modificada por Hoover e Ratnayake (2001) e descrita por Mcgrance *et al.*(1998). Em tubos de ensaio, foram pesados 20 mg de amido. A alíquota de 8 mL de Dimetilsulfóxido (DMSO 90%) foi adicionada ao tubo, que permaneceu em banho a 85°C por 15 minutos com agitação regular e tampado. A solução foi diluída para um balão de 25 mL. O volume de 1 mL dessa solução foi transferido para um balão de 50 mL, ao qual adicionou-se 5 mL de uma solução de iodo e o seu volume foi completado. Após 15 minutos, a absorbância da solução foi medida a 600 nm em espectrofotômetro UV-1280 (Shimadzu, Quioto, Japão). O teor de amilose total foi calculado a partir da Equação 5, proveniente da curva de calibração.

$$\%Amilose = \frac{abs - 0,0292}{0,0028} \quad \text{Equação 5}$$

A curva padrão ($r^2=0,99$) foi construída a partir de padrões de amilose e amilopectina de batata, seguindo o mesmo protocolo descrito acima, nas concentrações de 0, 10, 20, 40, 50, 60, 80, 90 e 100 % de amilose.

4.2.11 Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento (SP) e solubilidade (S) dos grânulos de amido foram realizadas de acordo com as metodologias utilizadas por Novelo-Cen e Betancur-Ancona (2005), Aplevicz e Demiate (2007), Bedin (2014) e Marcon *et al.*(2009) com algumas adaptações, para as temperaturas de 60 a 90°C, em intervalos de 10°C. A metodologia consiste no preparo de suspensões 1 % ($m \cdot v^{-1}$) de amido em 40 mL de água deionizada em um tubo de centrifuga. Os tubos foram colocados em banho de aquecimento e mantidos sob agitação constante em determinada temperatura, durante 30 minutos. Em seguida foram centrifugados a 2000× g (3200 rpm) (CELM mod Combate, São Paulo, Brasil) por 10 minutos. A fase sobrenadante foi coletada e seca em estufa a 60 °C por 24 h, para a determinação da fração solúvel. A porção decantada no tubo foi pesada para a quantificação do inchamento dos grânulos.

A solubilidade foi calculada conforme a Equação 5, em que *PRE* é a massa do resíduo da evaporação e *PA* a massa da amostra. O inchamento foi determinado pela Equação 6, onde *PRC* é a massa do resíduo de centrifugação.

$$S = \frac{PRE}{PA} \quad \text{Equação 6}$$

$$In = \frac{PRC.100}{PA - PRE} \quad \text{Equação 7}$$

4.2.12 Propriedades das pastas

As propriedades da pasta dos amidos foram determinadas utilizando o Rápido Visco Analisador (RVA-4, Newport Scientific, Austrália), que permite obter curvas de viscosidade aparente de uma suspensão de amido submetido à agitação, aquecimento e resfriamento, a uma taxa constante de temperatura. Para isso, foram preparadas suspensões contendo 8 % de amido, em base seca, em água destilada, totalizando 28 g em um recipiente metálico do próprio equipamento. O perfil de análise consiste no aquecimento contínuo de 50 até 95 °C, manutenção da temperatura constante por 6 minutos, seguido por um resfriamento até completar o tempo de análise, que totaliza 23 minutos (DEMIATE *et al.*, 2005; BEDIN, 2014) .

4.2.13 Propriedades térmicas

Para a determinação das propriedades térmicas das misturas de amido foram feitas curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial em aparelho DSC-60A (Shimadzu, Quioto, Japão), conforme (BENINCA *et al.*, 2013). As amostras (1,5 mg em base seca) foram pesadas em cadinhos de alumínio e 4,5 µL de água destilada foram adicionados. Após 1 h de equilíbrio com o cadinho selado, as amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 2°C.min⁻¹, de 10 até 100°C. O equipamento foi calibrado anteriormente com o padrão de Índio (Ponto de fusão = 156,6°C; ΔH=28.56 J g⁻¹). Um cadinho vazio e selado foi usado como referência. Curvas endotérmicas com as correspondentes temperaturas de gelatinização (*T_o*, *T_p*, *T_c*) foram geradas e as entalpias (ΔH, J g⁻¹) calculadas com o software do equipamento TA-60WS.

4.2.14 Espectroscopia no infravermelho

A análise de espectroscopia no infravermelho foi realizada conforme a metodologia utilizada por Demiate et al. (2000) e Bedin (2014). O preparo da amostra consistiu na produção de pastilhas de KBr de grau espectroscópico na proporção de 100 mg de KBr para 2 mg de amostra em base, com o auxílio de prensa hidráulica manual. A pastilha foi analisada em um espectrofotômetro FT-IR 8400 (Shimadzu, Quioto, Japão), com a faixa espectral de 700-4.000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} , com ênfase na região denominada “impressão digital”, de 2.000 a 700 cm^{-1} .

4.2.15 Difração de raios X (DRX)

A difratometria de Raios X foi conduzida em um equipamento modelo Ultima IV (Rigaku, Tóquio, Japão), submetido às seguintes condições: Tubo de Raios X $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$, 40 kV e corrente de 20 mA) em uma região de varredura de 3 a 40° (2θ). A cristalinidade relativa (RC) dos grânulos foi calculada pela equação 7, em que A_c é a área cristalina e A_a a área amorfa, conforme (YONEMOTO *et al.*, 2007), (COLMAN *et al.*, 2014).

$$\%RC = \frac{A_c}{A_c + A_a} \cdot 100 \quad \text{Equação 8}$$

4.2.16 Microscopia eletrônica de varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no equipamento Tescan – VEGA 3 (Kohoutovice, Czech Republic), com uma tensão de voltagem de 15kV e uma ampliação de 1500 $\times$, partindo das amostras previamente metalizadas com uma fina camada de ouro conforme (RATNAYAKE e JACKSON, 2007).

4.2.17 Aplicação em empanados

Para o desenvolvimento dos empanados, utilizou-se carne de frango resfriada do tipo “Sassami”, conforme procedimentos adaptados de (CHEN *et al.*, 2009). A carne foi cortada em pedaços menores e uniformes. As porções foram pesadas e

separadas para cada tratamento. As unidades foram passadas na farinha e o excesso retirado, na operação denominada de *pre-dusting*. Em seguida, a carne “enfarinhada” foi mergulhada no *batter*, líquido de empanamento, permanecendo submersa por 30 segundos. Dado o tempo, foram retiradas do *batter* e após 10 segundos de gotejamento, passaram pela aplicação da última cobertura, *breader*. As porções de Sassami foram imersas em óleo de soja à 180°C e fritas por 30 segundos cada lado, em uma fritadeira elétrica XJ6k111 (Master Home, Zhejiang, China) com capacidade para 3 L de óleo.

4.2.18 Preparo do battering e breading

As formulações de *batter* e *breader* foram preparadas por meio da pesagem individual dos ingredientes e misturas com auxílio de *mixer* de mão (Best Cook, NO-d1-22046, China). Para cada formulação teste, 16% de amido foram adicionados ao *batter* e 12% ao *breader*. Os testes foram identificados como: I, II, III e IV, correspondendo aos amidos: nativo, oxidado, acetilado e oxidado-acetilado, respectivamente. O *batter* em mistura de sólidos foi hidrato na proporção de 1,5:1 (Líquido:Sólido) com água a 4°C e completamente homogeneizado. A Tabela 3 traz as formulações utilizadas para os sistemas de cobertura. As formulações e modo de preparo foram baseadas em estudos de (PURCELL *et al.*, 2014a; PURCELL *et al.*, 2014b).

Tabela 3 - Formulações de *Batter* e *Breader* utilizadas nos sistemas de cobertura

<i>Batter</i>	Controle (%)	Teste (%)
Farinha de trigo	94,5	78,0
Amido	0	16,0
Sal	4,0	4,0
Pirofosfato ácido sódico	1,5	2,0
<i>Breader</i>	Controle (%)	Teste (%)
<i>Crackermeal</i>	100	88
Amido modificado	0	12

Fonte: O autor

4.2.19 Avaliação do *pick-up*

O *pick-up* (massa aderida) das coberturas foi avaliado nas etapas de *pre-dusting*, *battering* e *breeding*. As porções de Sassami foram pesadas antes e após cada uma das etapas descritas acima. A porcentagem de *pick-up*, Equação 8, foi calculada segundo (BARBUT, 2002; SALVADOR *et al.*, 2005; PURCELL *et al.*, 2014a).

$$\%pickup = \left(\frac{B}{B + S} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 9}$$

Em que B é a massa do produto após a imersão no líquido de empanamento e S é a massa do produto sem cobertura.

4.2.20 Teor de umidade e gordura da crosta

Os teores de umidade e gordura das coberturas foram analisados após a fritura. As crostas foram removidas, reduzidas a partículas menores, colocadas em cadinhos de porcelana. Após 24h à 105°C, a umidade foi determinada, conforme descrito em (4.2.7) e as amostras foram colocadas em extrator Soxhlet para extração de gordura com Hexano (4.2.8). O conteúdo de gordura foi expresso em relação à massa da crosta, em base seca (SALVADOR *et al.*, 2005)

4.2.21 Avaliação da superfície coberta

Para avaliar a adesão da superfície coberta, seguiu-se a metodologia proposta por (ALBERT *et al.*, 2009). As amostras fritas (n = 4) foram cortadas, transversalmente, ao meio com uma faca e fotografadas com uma câmera digital Sony DSC-W350 (Sony, Nova York, EUA). A porcentagem de cobertura que permaneceu aderida ao substrato (CRA) foi calculada conforme a Equação 9.

$$CRA = \frac{P}{T} \cdot 100 \quad \text{Equação 10}$$

Em que P, são os pixels correspondentes ao perímetro de cobertura aderida ao substrato e T, pixels correspondentes ao perímetro total do substrato. As medidas foram feitas com auxílio do programa Klonk Imagem Measurement 16.1.14 (Image Measurement, Cheyenne, EUA), em sua versão de teste.

4.2.22 Avaliação da textura da crosta

A avaliação da textura foi conduzida, com algumas modificações, segundo (BAIXAULI *et al.*, 2003). A crosta foi removida e a textura foi avaliada por um analisador de textura TA-XT2 (Stable Micro System, Godalming, Reino Unido), em um teste de penetração, com um probe cilíndrico de 2 mm de diâmetro. As velocidades de pré-teste, teste e pós-teste foram de: 5, 2 e 5 mm.s⁻¹, respectivamente. O pico de força, força requerida para perfurar a amostra, foi mensurado a cada medida.

4.2.23 Análise estatística

Os resultados das caracterizações dos amidos nativos e modificados, bem como dos grãos de feijões utilizados, foram submetidos a uma análise descritiva em que percebidas diferenças entre os tratamentos, seguiu-se para uma análise inferencial, considerando a normalidade dos dados. Aplicou-se a análise de variância, ANOVA, seguido de um teste de Fisher LSD para comparação múltipla em caso em que houve diferença ($p < 0,05$). Em situações com número de amostras igual a dois, aplicou-se teste *T-student*. Foram utilizados o suplemento Action (Estatcamp) integrado ao Microsoft Excel 2013 (Microsoft Corporation, EUA.) e o Software Statistica 7 (Stat-Soft Inc., Tulsa, OK, USA).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 OBTENÇÃO DO AMIDO DE FEIJÃO

O amido extraído a partir da farinha dos grãos secos (Umididade < 14%) apresentou umidade final média após secagem de $(12 \pm 0,1\%)$ e um rendimento de $(22 \pm 0,3\%)$, em relação a massa inicial da farinha. Na extração de amido de jacatupé (*Pachyrhizus ahipa*), Díaz et al (2016) obtiveram um rendimento de 16,4 %. Maraan et al, (2014), reportaram rendimento de 24% e 20% na obtenção de amido de feijão branco e de feijão-arroz, respectivamente. Hoover et al (2010) fizeram um levantamento bibliográfico do rendimento de extração de amido de diversas leguminosas que variou de 12 a 49 %. Assim, o rendimento obtido neste trabalho mostrou-se condizente com os dados da literatura já reportados.

5.2 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS

5.2.1 Oxidação

O nível de oxidação do amido é definido pelo teor de carbonila e carboxila, embora a relação de formação desses grupos durante a oxidação não esteja por completo esclarecido (SANGSEETHONG *et al.*, 2010). No presente trabalho, ambos aumentaram, o que confirma que ocorreu a modificação química por oxidação. Nesse processo, inicialmente os grupos hidroxila são convertidos à carbonila e em seguida à carboxila, o que aumenta a estabilidade da pasta (SANGSEETHONG *et al.*, 2010). A porcentagem de carboxila para a amostra oxidada foi de $0,17 \pm 0,021$ e $0,18 \pm 0,003$ para a amostra oxidada-acetilada, como mostra a Tabela 4. Quanto ao teor de carbonila, para a amostra oxidada obteve-se a porcentagem de $0,03 \pm 0,005$ e $0,01 \pm 0,005$ para a oxidada-acetilada. Nota-se, que os valores de carboxila foram maiores que os de carbonila. No tratamento oxidativo por hipoclorito de sódio, o grupo funcional produzido em maior quantidade é o carboxílico, que tende a aumentar com o tempo de reação, concomitantemente, nota-se uma menor formação de grupos carbonílicos, os quais mantêm-se em quantidade estável durante a reação (SANGSEETHONG *et al.*, 2010). O pH é um fator determinante para esse cenário e

os resultados obtidos estão condizentes com a literatura. Para a modificação, manteve-se um meio alcalino, que tende a favorecer a formação de grupos carboxílicos (WUZRURG, 1986).

5.2.1 Acetilação

Durante a acetilação, parte das hidroxilas é convertida em grupos acetil, o que altera a estrutura molecular do amido (HALAL *et al.*, 2015). Hidroxilas livres dos carbonos 2,3 e 6 das moléculas de amido podem ser substituídos por grupos acetil, com um grau de substituição teórico equivalente a 3. Apesar disso, amido acetilado apenas com GS entre de 0,01 a 0,2 pode ser utilizado em alimentos, segundo recomendação do FDA (XU *et al.*, 2004b). Nas amostras acetiladas, obteve-se um grau de substituição que permite classificá-las como de baixo GS ($<0,1$), como (HALAL *et al.*, 2015). Para o amido acetilado o DS foi de 0,064, já para a amostra oxidada-acetilada foi de 0,040, como pode ser observado na Tabela 4. A menor susceptibilidade para acetilação da amostra oxidada-acetilada pode ser explicada pelo nível de oxidação, em função de uma menor quantidade de grupos hidroxilas disponíveis (PIETRZYK *et al.*, 2014). Em seu trabalho com amido de *Phaseolus vulgaris* L., Wani *et al.* (2012) modificaram as amostras por acetilação em dois níveis, 4 e 8 %/ g de amido, obtendo % de acetil de 0,89 e 2,11, respectivamente, e grau de substituição de 0,03 e 0,08, respectivamente. Neste estudo em que a acetilação se deu na concentração de 6%, os valores de DS e % de acetil ficaram intermediários aos valores obtidos por Wani *et al.* (2012). Os resultados também estão de acordo com Hoover e Sosulski (1985), que obtiveram DS de 0,050 a 0,095 estudando diferentes cultivares de feijão.

5.3 PROPRIEDADES DE PASTA

Mudanças na viscosidade das suspensões de amido, em função da variação da temperatura, foram mensurados com o Rápido Analisador de Viscosidade. Os resultados de RVA encontram-se na Tabela 4.

As temperaturas de pasta das amostras nativa e duplamente modificada não alteraram significativamente, sendo respectivamente $77,5 \pm 0,56^\circ \text{C}$ e $77,8 \pm 0,25^\circ \text{C}$.

Entretanto, as amostras oxidadas e acetiladas apresentaram temperatura de pasta superior às demais amostras. Uma possibilidade para explicar o aumento da temperatura de pasta da amostra oxidada, é que a oxidação leva a despolimerização molecular das cadeias da região amorfa as quais agem desestabilizando a lamela cristalina. Durante o cozimento da suspensão de amido, os grânulos absorvem água e incham, provocando aumento na viscosidade até um certo ponto máximo, denominado de viscosidade de pico. A maior viscosidade de pico obtida, foi do amido oxidado, embora não tenha sido significativamente maior em comparação ao seu equivalente nativo. Essa viscosidade de pico alta pode ser atribuída aos grupos carboxílicos, que aumentam as interações intra e intermoleculares (WANG e WANG, 2003). Ovando-Martínez *et al.* (2011), também obtiveram elevado valor de viscosidade de pico para amostra de amido oxidado. Por outro lado, o amido oxidado apresentou uma viscosidade final menor que a de pico, atribuída à ruptura parcial das ligações glicosídicas α -1,4 (VANIÉR *et al.*, 2012). Em função disso, a estrutura granular fica comprometida, o tamanho das moléculas de amido se reduz de modo que a partir da viscosidade de pico, inicia-se uma queda nessa variável. Além disso, a amostra oxidada apresentou um baixo *setback*. A presença dos grupos carbonila e carboxila contribuem para um espaçamento das cadeias de amilose, resultando numa menor tendência à retrogradação (VANIÉR *et al.*, 2012). O amido acetilado apresentou menores valores de viscosidade de pico e *breakdown*, e iguais valores de viscosidade final e *setback*, em comparação com a amostra nativa. A temperatura de pasta para a amostra acetilada não reduziu, apesar da temperatura de início de gelatinização tenha reduzido. Simsek *et al.* (2012) relataram que essa redução pode ser atribuída à inserção dos grupos acetil, os quais enfraquecem as ligações de hidrogênio e a estrutura granular (LAWAL, 2004). A menor *breakdown* foi obtida pela amostra acetilada, o que representa uma estabilidade de cozimento da pasta, sem redução significativa da viscosidade durante o cozimento (ADEBOWALE *et al.*, 2006).

Tabela 4 - Propriedades térmica e de pasta, cristalinidade relativa, teores de carbonila, carboxila e acetil, grau de substituição, textura, conteúdo de amilose e claridade das pastas dos amidos de feijão, nativo e modificados.

Parâmetro	Amostras				p-Anova
	N	O	A	OA	
T _o	68.7±0.1a	69.4±0.3a	65.2±1.6b	65.8±1.6b	0.04
T _p	73.8±0.7a	73.5±0.0a	70.6±0.2b	70.5±0.6b	<0.01
T _c	79.1±1,1a	77.4±0.6b	76.0±0.3c	77.3±0.7b	0.04
ΔH	8.1±0.1a	5.4±0.4c	4.9±0.2c	6.5±0.9b	<0.01
PT	77.5±0.6b	79.0±0.2a	79.0±0.2a	77.8±0.3b	0.001
PV	1769.7±152.2a	1910.3±124.2a	1275.0±32.5b	813.7±35.0c	<0.001
FV	2320.0±386.8a	1001.0±71.1b	2162.7±19.6a	504.7±27.1c	<0.001
BD	585.3±88.1b	1138.0±83.1a	241.0±15.6d	430.3±13.8c	<0.001
SK	1135.7±146.6a	228.7±29.7b	1128.7±0.6	121.3±3.5b	<0.001
RC	32.8±0.2a	29.1 ±0.5b	28.0±0.5c	28.2±0.5bc	<0.001
COOH	0.001±0.0b	0.170±0.0a	-	0.182±0.0a	0.003
COH	0.006±0.0b	0.027±0.0a	-	0.012±0.0b	0.018
Acetil	-	-	1.661±0.1	1.044±0.1	*0.04
D.S.	-	-	0.064±0.0	0.040±0.0	*0.04
HD	80.9±0.1a	82.7±3.2a	35,3±1.3b	28.5±1.9c	< 0.001
AD	-82.5±3.7a	-95.0±5.1a	-60.0±2.8b	-44.5±1.5c	0.03

N: amido nativo de feijão; O: amido oxidado de feijão; A: amido acetilado de feijão. OA: amido oxidado – acetilado de feijão.

Propriedades térmicas: T_o, T_p, T_c – Temperaturas Onset, pico e de conclusão da gelatinização, respectivamente, °C ; ΔH: entalpia de gelatinização, J/g.

Propriedades de pasta PT – temperatura de pasta, °C; PV – viscosidade de pico, cP; FV: viscosidade final, cP; BD: viscosidade *breakdown*, cP; SK: viscosidade *setback*, cP.

Propriedades de textura: HD- dureza, g ; AD: Adesividade, g.s.

RC: Cristalinidade relativa, %; COOH – carboxila, %; COH – carbonila, %; Acetil, %.

Letras diferentes na mesma linha representam diferença significativa de acordo com o teste de Fisher LSD (p < 0,05). *- teste t- Student

5.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS

As transições térmicas (T_o , T_p , and T_c) e alterações na entalpia de gelatinização (ΔH_{gel}) dos amidos de feijão estão demonstradas na Tabela 4. As temperaturas. T_o , e T_p do amido oxidado não diferiram significativamente da amostra nativa. Espera-se que a Temperatura *onset* e o ΔH_{gel} do amido oxidado sejam menores que o nativo, em função da despolimerização das moléculas do amido. Entretanto, isso não é uma regra, uma vez que a fonte botânica e as condições da modificação química são fatores que influenciam nessas variáveis (SANGSEETHONG *et al.*, 2009). WANG e WANG (2003) relataram um aumento de T_o para amidos modificados com baixa concentração de cloro ativa e queda quando em alta concentração (> 5%). No presente trabalho, não houve diferença significativa para este parâmetro, em comparação com a amostra nativa. Além disso, o ΔH_{gel} da amostra oxidada foi menor que o da nativa. A quantidade de energia requerida para que ocorra a gelatinização é denominada de ΔH_{gel} e fornece informações relacionadas a cristalinidade da amostra. Também pode ser considerada um indicador da perda da organização molecular, em função da ruptura de ligações de hidrogênio (VANIER *et al.*, 2012). Comparados com a amostra nativa, o ΔH_{gel} das amostras modificadas caiu ($p < 0,05$). Isso pode ser explicado pelo enfraquecimento da estrutura granular. Nas amostras oxidadas, ocorreu uma parcial degradação da lamela cristalina dos grânulos de amido e com isso, necessita-se de uma menor quantidade de energia para a gelatinização (SANGSEETHONG *et al.*, 2009). Quanto menor a entalpia de gelatinização, espera-se que menor seja a organização molecular e menor a estabilidade dos cristais (WANI *et al.*, 2010). A redução da ΔH_{gel} para amostra acetilada, sugere que os grupos acetil alteraram a estrutura da amilopectina e além disso, esses volumosos grupos contribuíram para a redução da temperatura de gelatinização, assim como obtiveram (HALAL *et al.*, 2015). Os resultados de análise térmica estão em concordância com os dados obtidos para cristalinidade relativa, por meio dos quais observou-se uma redução para os amidos modificados. Ou seja, quanto menor a cristalinidade, menor a organização estrutural do grânulo de amido, portanto os grânulos encontram-se mais expostos o que facilita o processo da gelatinização, reduzindo a energia requerida para tal.

5.5 TEXTURA

As propriedades de textura do gel dependem da fonte de amido, conteúdo de amilose e interação das fases. A análise de perfil de textura (TPA) traz diferentes parâmetros e neste estudo foram abordados dureza e adesividade. Define-se dureza, como medida de textura que corresponde a força aplicada que causa deformação da amostra (DIAS *et al.*, 2011). Já a adesividade é a área negativa da curva, obtida durante a retração do probe (SANDHU e SINGH, 2007). Assim como reportaram Wani *et al.* (2012), tanto a dureza quanto a adesividade do gel de amido acetilado foram menores em relação a amostra nativa. Esse enfraquecimento do gel pode ser atribuído à inserção dos grupos acetil, que previnem a aproximação das cadeias de amilose (SINGH *et al.*, 2004). Amidos oxidados com baixa concentração de agente oxidante podem apresentar aumento na dureza, como ocorreu no presente trabalho. Isso se dá em função dos grupos funcionais que aumentam as ligações de hidrogênio, com consequente incremento na resistência do gel e adesividade (DIAS *et al.*, 2011). Para a amostra duplamente modificada, houve redução nos valores de adesividade e dureza. De acordo com Ali e Hasnain (2013), a introdução dos grupos funcionais cria um impedimento estérico, prevenindo ou retardando interações intra e intermoleculares, resultando numa rede de gel mais fraca.

5.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para monitorar mudanças na estrutura do amido decorrentes das modificações aplicadas. A Figura 8 mostra os espectros FTIR dos amidos em pó, com destaques para alguns picos, na qual nota-se uma semelhança entre as amostras. A principal característica que os diferenciam, está em bandas específicas que revelam as modificações químicas realizadas.

A amostra nativa apresentou picos na região de $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ e a 2950 cm^{-1} , relacionados com o alongamento de OH e CH, respectivamente. Picos a 1650 cm^{-1} e 1420 cm^{-1} correspondem a vibração de flexão de OH e CH, respectivamente (MANO *et al.*, 2003).

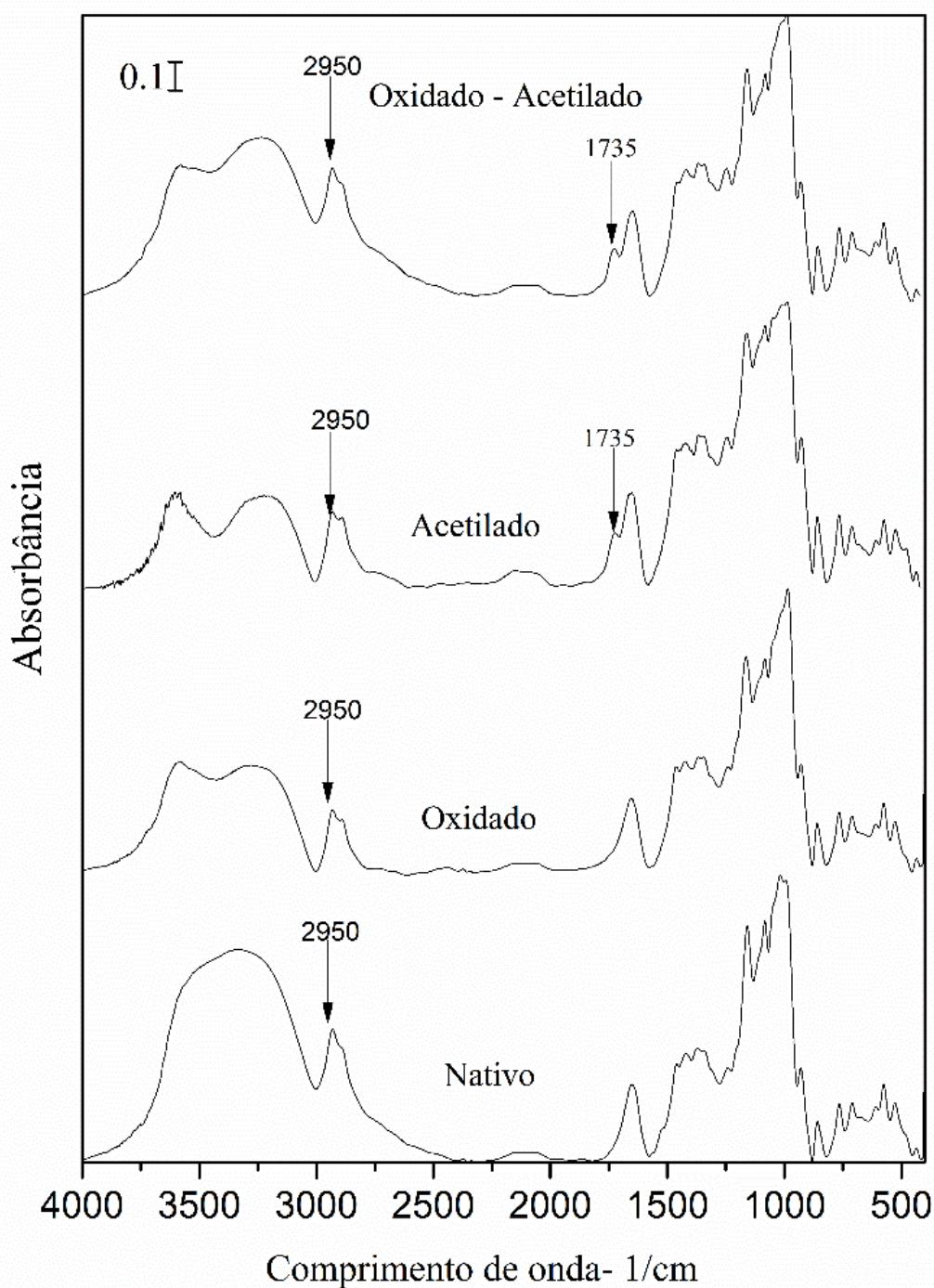


Figura 8 - Espectros FTIR dos amidos de feijão, nativo e modificados

Diferentemente das amostras nativa e oxidada, as acetiladas apresentaram picos específicos na região de $1735 - 1740 \text{ cm}^{-1}$, correspondentes ao estiramento simétrico do grupo acetil, o que evidencia a acetilação. Além disso, a intensidade dos picos à $3000-3600 \text{ cm}^{-1}$ sofreu uma redução, o que sugere a conversão de hidroxilas

para grupos acetil, assim como relatado por Bello-Pérez e colaboradores (BELLO-PÉREZ *et al.*, 2010).

A relação de proximidade entre os espectros da amostra nativa em comparação com a oxidada e a diferença em relação às amostras acetiladas, podem ser explicadas em função do tipo de modificação. Na oxidação ocorre a quebra da ligação glicosídica α -1,4. e as hidroxilas das moléculas de amido são oxidadas à carboxilas. Diferentemente da acetilação, obtida por esterificação do amido nativo por meio de anidrido acético, há a substituição de hidroxilas pelos grupos acetil, o que altera o espectro infravermelho (HALAL *et al.*, 2015).

5.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difratometria de raios X é empregada para estudar diferenças entre amidos em relação ao comportamento semicristalino (ZOBEL *et al.*, 1988; MBOUGUENG *et al.*, 2012). De acordo com os modelos estruturais das moléculas de amido, as regiões cristalinas são ricas em amilopectina, enquanto que a fase amorfa é composta de amilose (MBOUGUENG *et al.*, 2012).

Na Figura 9 podem ser observados os difratogramas de raios X para as amostras de amido. De acordo com a literatura, os amidos podem ser classificados em padrão tipo A, B ou C. O padrão C, é um polimorfo cristalino considerado como mistura dos polimorfos “A” e “B”, típicos de cereais e tuberosas, respectivamente (VANIER *et al.*, 2012). Há diferenças relacionadas com a cristalinidade. O padrão B apresenta um menor arranjo cristalino quando comparado ao A (KUAKPETOON e WANG, 2006). Neste estudo, as amostras apresentaram o padrão C, típico de amido de leguminosa, como também encontraram (RUPOLLO *et al.*, 2011). Picos a ângulos 2θ , 17° e 23° e também com menor intensidade à $2\theta = 5^\circ$, em concordância com estudos de (WANG e RATNAYAKE, 2014).

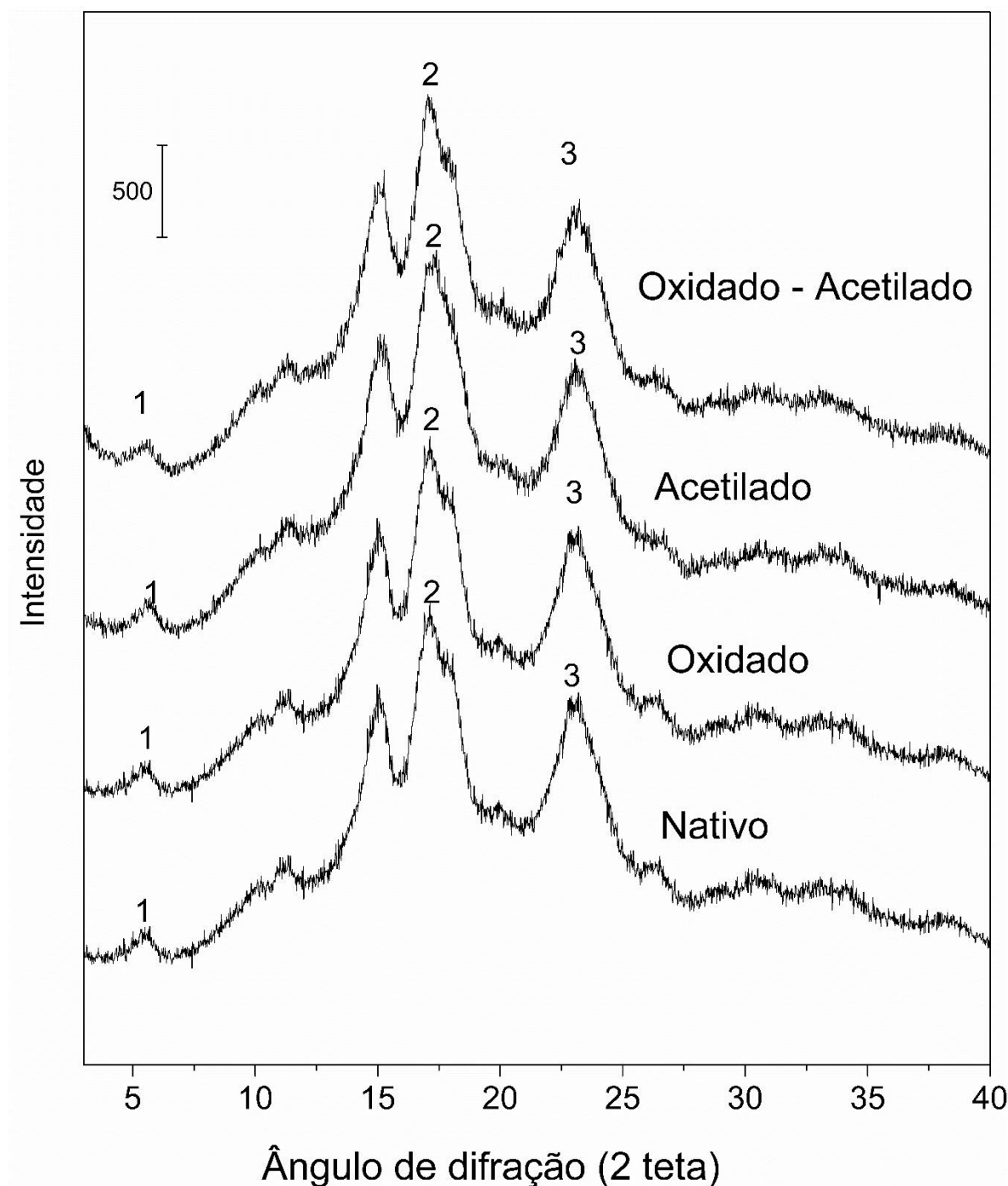


Figura 9 - Difrátogramas de Raios X dos amidos de feijão, nativo e modificados

A extensão da oxidação depende de fatores como temperatura, pH, concentração do oxidante, origem do amido e sua estrutura molecular (WUZRURG, 1986). Trabalho dos autores Kuakpetoon e Wang (2001) trouxe que o amido de batata é mais susceptível à oxidação do que o amido de arroz, dada as mesmas condições de modificação. Pode-se associar essa diferença aos tipos de padrões de difratogramas das amostras, em que o amido de batata (padrão B) possui uma menor

cristalinidade que o amido de arroz (padrão A). Portanto, amidos com uma estrutura cristalina mais fracamente empacotadas ou uma maior estrutura amorfa, mostram-se mais acessíveis ao agente oxidante (KUAKPETOON e WANG, 2006)

Apesar dos difratogramas apresentarem semelhança, a cristalinidade relativa foi menor para as amostras modificadas, quando comparadas com a nativa, conforme mostra a Tabela 4. A ordem decrescente de cristalinidade foi a seguinte: nativa > oxidada > oxidada-acetilada > acetilada. Da mesma forma que as cristalinidades relativas reduziram para as amostras modificadas em comparação com a nativa, os valores das entalpias de gelatinização (Tabela 4), também reduziram. Há uma lógica nesses resultados, uma vez que o menor índice de cristalinidade, sugere uma estrutura menos organizada e portanto, mais suscetível ao fenômeno da gelatinização. A oxidação ocorre principalmente na região amorfa do grânulo, com degradação das moléculas de amido, o que pode levar a um aumento da cristalinidade relativa (DIOP *et al.*, 2011). Entretanto, os mesmos autores reportam que para concentrações elevadas de oxidante, a região cristalina também pode ser afetada. Assim como observaram Halal *et al.* (2015), ao oxidarem amido de cevada, neste estudo houve uma redução da cristalinidade para a amostra oxidada mesmo a uma baixa concentração de cloro (2% de cloro ativo). A redução da cristalinidade para a amostra oxidada indica um certo grau de dano e despolimerização das cadeias de amilopectina, como reportaram (VANIER *et al.*, 2012).. A esterificação reduziu a cristalinidade dos amidos acetilados em comparação com a amostra nativa. Para Diop *et al.* (2011), a cristalinidade do amido está associada com a formação de dupla-hélices por meio de ligações de hidrogênio intramoleculares na porção da amilopectina. Assim, a substituição parcial de hidroxilas por grupos acetil, reduz as ligações de hidrogênio inter e intra-molecular, resultando numa quebra parcial da ordenação cristalina, o que leva a um decréscimo da cristalinidade (COLUSSI *et al.*, 2014)

5.8 INCHAMENTO E SOLUBILIDADE

O poder de inchamento (SP) dos amidos nativo e modificados foi medido entre 60 e 90°C, em intervalos de 10 °C e os resultados estão na Figura 10. O inchamento dos grânulos de amido ocorre com a perda da birrefringência e precede a solubilização (SINGH *et al.*, 2004; SANDHU e SINGH, 2007). Quando aquecido com excesso de

água, as ligações de hidrogênio do grânulo, responsáveis pela dupla-hélices dos cristais, são quebradas. Desse modo, a água é absorvida e causa o inchamento dos grânulos (MBOUGUENG *et al.*, 2012). O aumento do SP das amostras modificadas quimicamente pode ser justificado pela alteração das forças de ligação dentro do grânulo, facilitando a entrada de água na molécula (SIMSEK *et al.*, 2012). Durante o aquecimento há um enfraquecimento da estrutura interna do amido, resultando no inchamento do grânulo em função da absorção de água (ADEBOWALE e LAWAL, 2003). Simsek *et al.* (2012) obtiveram maior absorção de água e inchamento para uma amostra de amido acetilado em comparação com seu respectivo nativo. Entretanto, esse comportamento depende do teor de grupo acetil resultante da modificação. Elevada concentração de reagente durante a reação leva a um aumento na hidrofobicidade do amido, com redução na absorção de água pelos grânulos (HONG *et al.*, 2016). O menor SP dos grânulos de amido não modificado pode ser atribuído ao maior grau de cristalinidade, que limita a hidratação (SIMSEK *et al.*, 2012)

A solubilidade dos amidos, avaliada nas mesmas temperaturas que o SP, apresentou um aumento com o aquecimento na seguinte ordenação decrescente: oxidado-acetilado > oxidado > acetilado > nativo, conforme mostra a Figura 11. Os menores valores de solubilidade foram na temperatura de 60°C, a qual está distante da temperatura de gelatinização do amido de feijão. Acima de 60°C a amilose lixivia dos grânulos de amido, com um aumento maior para o amido oxidado (HALAL *et al.*, 2015). A parcial ruptura das ligações glicosídicas α -1,4, resulta na despolimerização e aumento da solubilização do grânulo (SÁNCHEZ-RIVERA *et al.*, 2005).

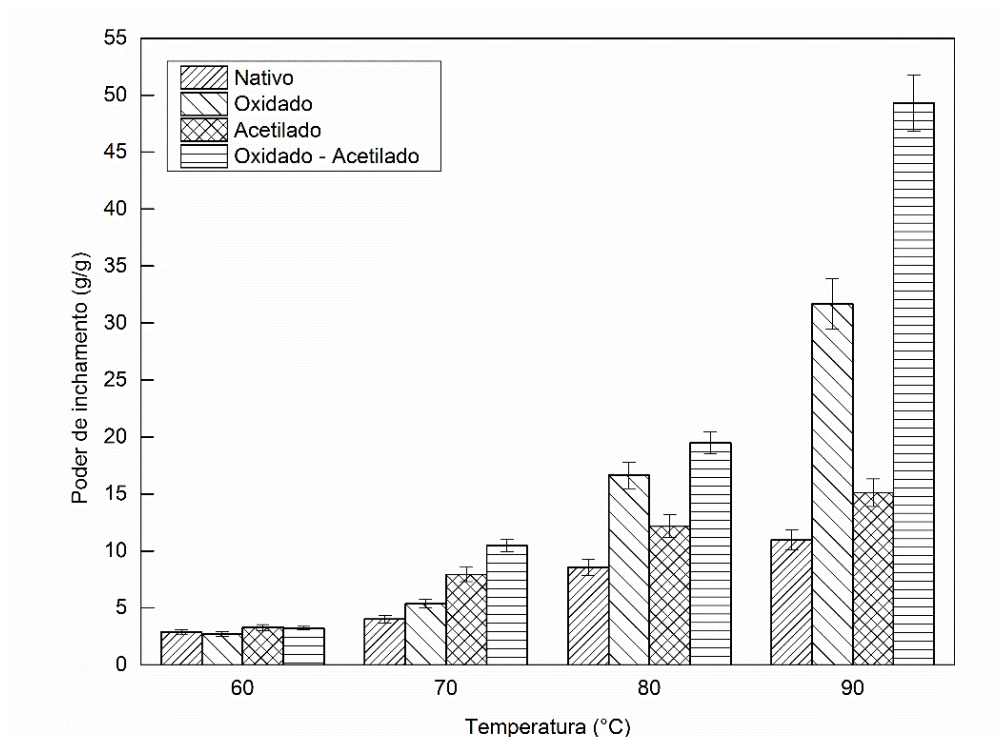


Figura 10 – Poder de inchamento dos amidos de feijão, nativo e modificados, em diferentes Temperaturas

Para todas as temperaturas estudadas, o amido nativo apresentou menor solubilidade e a amostra oxidada-acetilada, os maiores valores. A introdução dos volumosos grupos acetil na estrutura do grânulo pode levar a uma reorganização, ruptura de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, o que aumenta a liberdade das cadeias de amido na região amorfa. Como consequência, ocorrem alterações nas propriedades da amostra, como aumento na solubilidade (HAN *et al.*, 2012; HONG *et al.*, 2016).

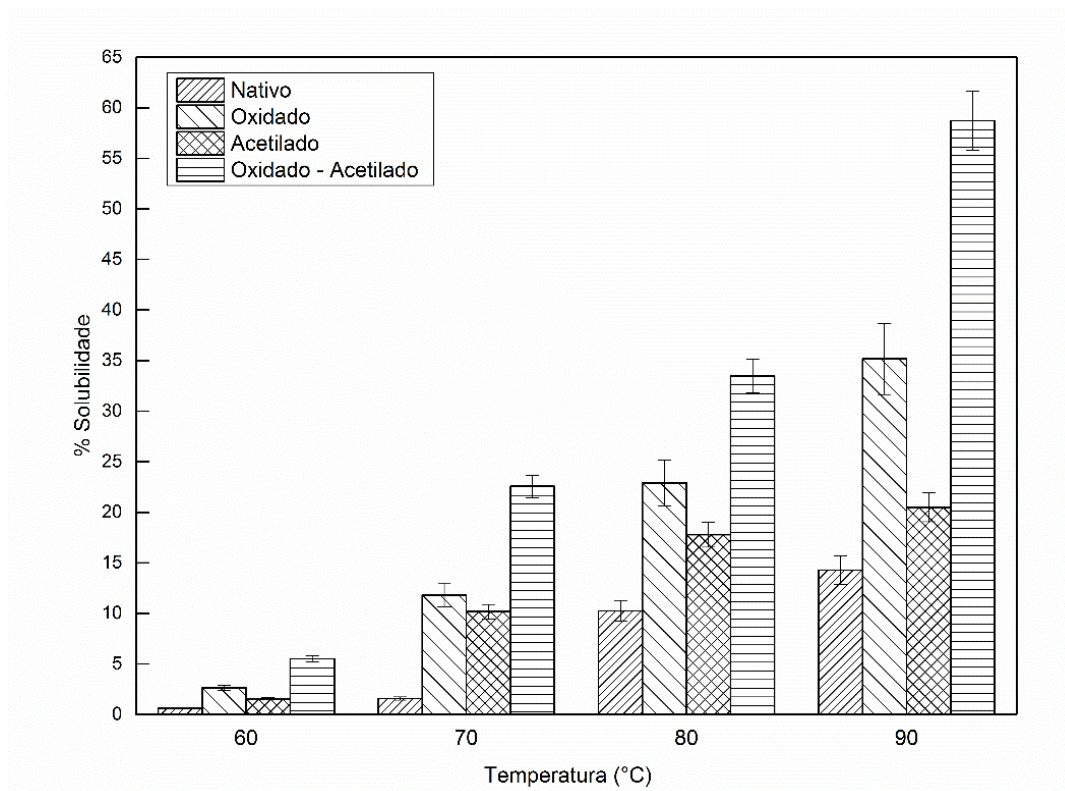


Figura 11 - Solubilidade dos amidos de feijão, nativo e modificados, em diferentes temperaturas

5.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens da microscopia encontram-se na Figura 10. A forma e o tamanho dos grânulos são importantes para as propriedades tecnológicas, como viscosidade das pastas. Como observado por Granza *et al.* (2015), os grânulos de amido de feijão possuem forma de oval a esférica e tamanho heterogêneo. Pela Figura 12, nota-se que há maior quantidade de grânulos esféricos que ovais, como encontraram (WANG e RATNAYAKE, 2014). As imagens de microscopia deste estudo não revelaram diferenças entre os grânulos das amostras modificadas em relação à nativa. Portanto, a concentração de cloro ativo não comprometeu a integridade granular. Kuakpetoon e Wang (2001) relataram diferenças dos grânulos oxidados à 5% em comparação com o nativo, portanto, alterações estão relacionadas com o grau da modificação. A concentração de anidrido acético usado na acetilação (6%), não promoveu fissuras granulares, diferente do observado por Wani *et al.* (2012), ao avaliar por microscopia, amido de feijão acetilado numa concentração maior, de 8%.

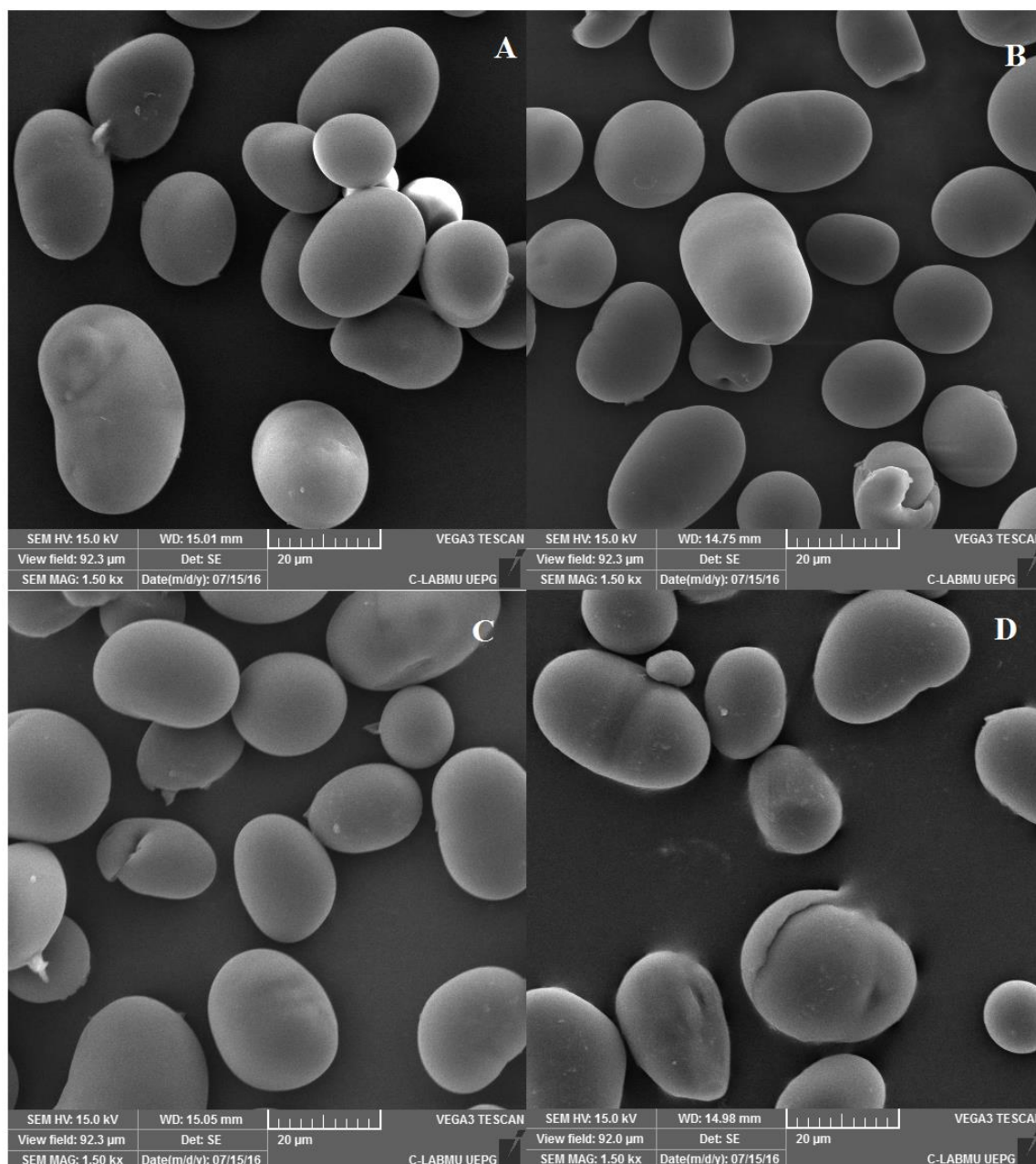


Figura 12 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (1500 x) de amido de feijão nativo (A), oxidado (B), acetilado (C) e oxidado-acetilado (D)

5.10 CLARIDADE DA PASTA

A porcentagem de transmitância a 650 nm é a medida que determina a claridade das pastas. A claridade da pasta revela como a luz é transmitida através da pasta (XIAO *et al.*, 2012). A menor medida, 6%, corresponde à amostra nativa que não diferiu significativamente da amostra acetilada, cuja transmitância média foi de

7,8%, como mostra a Tabela 5. Apesar de não significativo, a transmitância foi levemente maior que à correspondente nativa. Isso pode ser atribuído pela maior capacidade de inchamento desses grânulos, o que permite uma passagem maior da luz ao invés de ser refletida (HAN *et al.*, 2012). Além disso, a introdução dos grupos acetil, causa repulsão entre as moléculas de amido adjacentes e reduz a associação entre as cadeias, o que permite uma transmitância maior. A amostra oxidada-acetilada foi a que apresentou a maior transmitância (71,1%), seguida da oxidada (45,2%). A claridade de pasta é resultado da ruptura dos grânulos de amido inchados (ZHENG *et al.*, 1999; XIAO *et al.*, 2012). Assim, a desintegração estrutural causada nos grânulos oxidados bem como os grupos funcionais carbonila e carboxila, fazem com que a claridade da pasta se eleve (XIAO *et al.*, 2012). Os resultados são condizentes com a avaliação do poder de inchamento dos grânulos, em que a amostra oxidada-acetilada apresentou o maior valor a 90°C, seguido da oxidada, acetilada e nativa, a mesma ordem obtida na avaliação da % de transmitância.

Tabela 5 - Porcentagens de amilose aparente e Transmitância (650nm) dos amidos de feijão

Amostras	% Amilose	% Transmitância
Nativo	38,86 ± 0,50b	6,00 ± 0,30c
Oxidado	46,36 ± 0,10a	45,20 ± 0,80a
Acetilado	36,36 ± 0,50c	7,80 ± 0,30c
Oxidado -Acetilado	35,82 ± 0,20c	71,10 ± 3,10b

Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa entre as amostras de acordo com o teste de Fisher LSD ($p < 0,05$)

5.11 AMILOSE APARENTE

A amilose desempenha papel importante nas propriedades de pasta, dureza inicial do gel de amido cozido, inchamento e retrogradação (SRICHUWONG *et al.* 2005; DU *et al.*, 2014).). A amostra de amido de feijão nativo apresentou um teor médio de amilose de 38,9% e valores próximos foram obtidos para as amostras acetilada e duplamente modificada, Tabela 5. Valores semelhantes foram reportados, variando de 32,0 a 45,4 %, sendo os extremos correspondentes ao feijão carioca e ao preto, respectivamente (DU *et al.*, 2014). Comparando-se a porcentagem de amilose da amostra nativa com outras leguminosas como lentilha (23,5 a 24,7 %), grão-de-bico (23,0 a 23,3%) e ervilha (23,9 a 24,1 %), o amido de feijão apresenta maiores valores,

segundo (MARQUEZI *et al.*, 2016). O teor de amilose varia para cada tipo de amido, também em relação ao tamanho, forma e associação dos grânulos, definindo sua estrutura cristalina (WHISTLER e DANIEL, 2010). Diferente do que observaram Sandhu *et al.* (2008) ao oxidarem amido de milho a 1%, neste trabalho o teor de amilose aumentou para a amostra oxidada. Segundo aqueles autores, a amilose rapidamente reage com NaClO – em função de sua estrutura linear e arranjo amorfo, e por isso, uma menor quantidade do reagente fica disponível para oxidar as moléculas de amilopectina, por isso ocorre redução com a oxidação. Entretanto, dados apresentados por Fonseca *et al.* (2015) mostraram que o conteúdo de amilose aumentou com o aumento da concentração do oxidante na modificação, sendo 25% para 0,5 % de cloro ativo, 31% para 1% de cloro ativo e 35% para 1,5% de cloro ativo. Portanto, essa relação entre a modificação e a variação do teor de amilose, parece não apresentar uma regra geral para explicação.

5.12 AVALIAÇÃO DOS EMPANADOS CÁRNEOS

5.12.1 Adesão

A criação de sistemas de cobertura aderentes à carne, peixe ou vegetais, é um desafio constante para os fabricantes de alimentos (BRANDT, 2003). De maneira simplificada, adesão pode ser definida como as ligações químicas e físicas do revestimento, com ele próprio e com o material que está recobrindo (SUDERMAN, 1983).

A funcionalidade do *pre-dust* depende da sua habilidade de absorver água e isso está relacionado com o desenvolvimento da propriedade de adesão. Materiais amiláceos possuem uma estrutura que incham em função da água e calor e apresentam essa característica (ALBERT *et al.*, 2009).

Com o objetivo de avaliar a adesão da cobertura com o substrato, imagens foram analisadas para quantificar a área de cobertura aderida após a fritura. A Figura 13 mostra um empanado cortado transversalmente e a avaliação do perímetro coberto, representado pelas linhas azuis. As caixas com fundo azul trazem as medidas dos perímetros, sendo utilizados para a obtenção da porcentagem de cobertura que permaneceu aderida ao substrato (A Tabela 6 traz os resultados obtidos do controle

(C -Farinha de trigo) e das amostras utilizadas nas formulações I, II, III e IV, correspondentes aos amidos nativo, oxidado, acetilado e oxidado-acetilado, respectivamente. É possível notar que o *batter* com amido oxidado apresentou o melhor resultado para adesão, com 72% de cobertura. O aumento da adesão pelo amido oxidado pode estar associado às carboxilas que se ligam ao substrato proteico, melhorando esta propriedade, como também relatado por (ALBERT *et al.*, 2009). A amostra controle, na qual não há a presença de amido modificado, apresentou o menor CRA, 65%. A farinha de trigo é um ingrediente muito comum nos sistemas de *batter*, entretanto, para melhorar a textura do produto acabado, o amido modificado é utilizado em conjunto para aumentar a adesão e a crocância (BARBUT, 2015).

Tabela 6 - *Pick-up* das etapas de empanamento em diferentes formulações de *batter*, % de óleo, umidade e área coberta, avaliação de rendimento e dureza da crosta

PARÂMETROS	AMOSTRAS									
	C		I		II		III		IV	
% <i>Pick-up</i> Predust	3,3	± 0,4b	5,7	± 0,3a	4,0	± 0,5b	3,7	± 0,3b	3,8	± 0,5b
% <i>Pick-up</i> Batter	30,4	± 5,5a	22,5	± 3,7b	25,0	± 1,8b	23,0	± 0,3b	28,8	± 4,1a
% <i>Pick-up</i> Breader	3,4	± 0,3e	10,7	± 0,1b	5,8	± 0,1d	12,5	± 0,1a	6,2	± 1,8c
% Total <i>Pick-up</i> Batter	38,0	± 4,6a	27,2	± 1,8d	29,3	± 1,7b	26,9	± 1,6e	28,6	± 3,9c
% Óleo crosta	15,8	± 0,0a	13,2	± 0,0b	13,3	± 0,0b	14,0	± 0,0a	14,6	± 0,0a
% Umidade crosta	31,0	± 0,1a	29,0	± 0,1b	27,0	± 0,1c	25,0	± 0,1d	28,0	± 0,1e
% Rendimento Cozido	130,4	± 6,4d	139,1	± 5,9b	153,8	± 14,1a	137,2	± 8,2c	124,0	± 4,9e
Dureza crosta (g)	41,2	± 8,3c	33,7	± 1,5e	42,8	± 0,9a	33,9	± 1,5d	42,2	± 1,4b
% CRA	65,0	± 1,0e	69,0	± 1,0b	72,0	± 1,0a	67,0	± 1,0d	68,0	± 1,0c

C: controle; I: amido nativo; II: amido oxidado; III: amido acetilado; IV: amido oxidado – acetilado

Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa entre as amostras de acordo com o teste de Fisher LSD ($p < 0,05$)

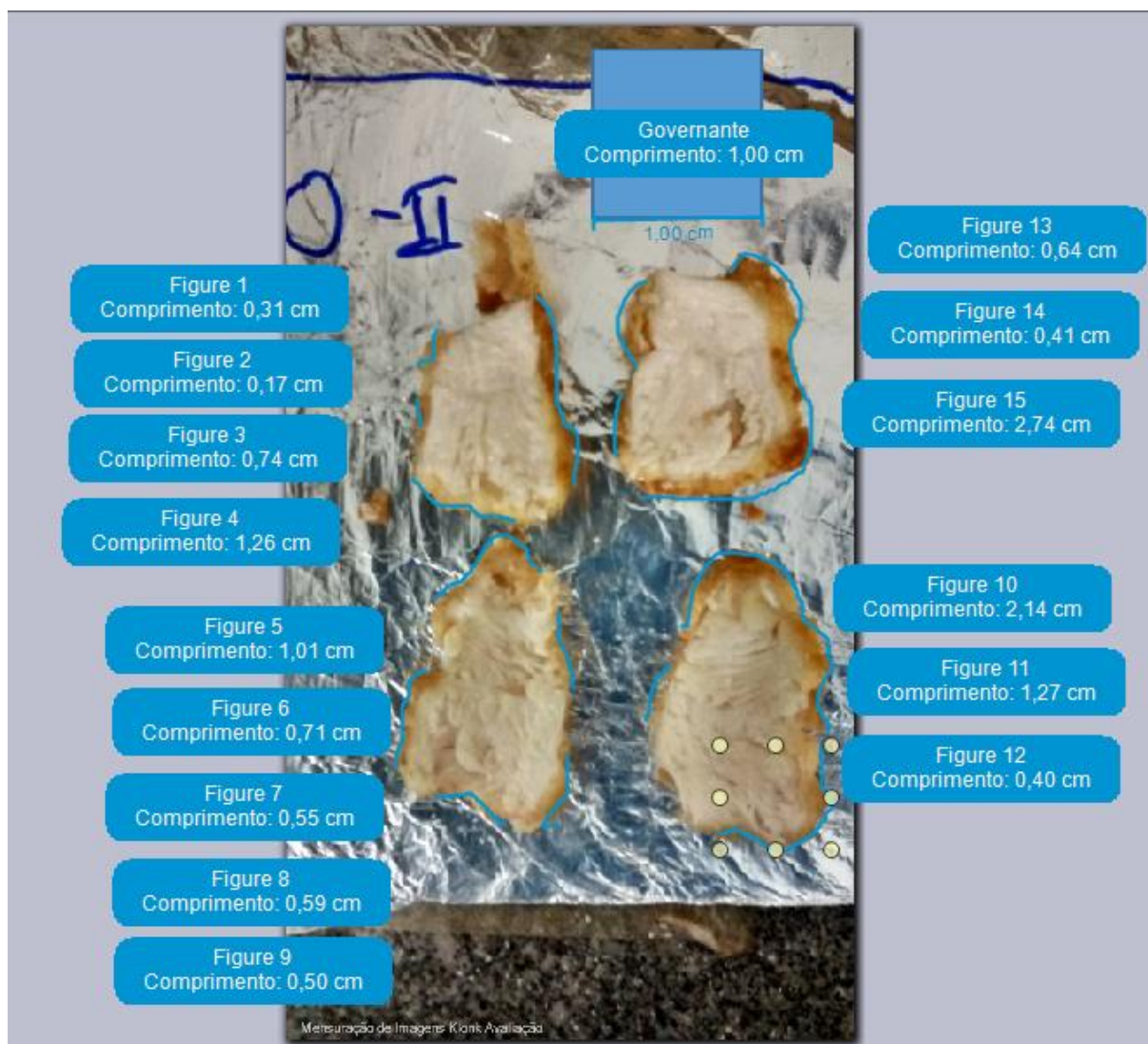


Figura 13 - Amostra de empanado em processo de avaliação da superfície coberta pela crosta pós-fritura

Fonte: O autor.

5.12.2 Pick-up

O termo *pick-up*, diz respeito ao ganho de massa obtido entre as etapas de empanamento, fruto da adesão da cobertura ao produto e indica qualidade e rendimento (ALBERT *et al.*, 2009). Em algumas situações, o valor aumenta expressivamente, casos em que se aplicam mais de uma camada de cobertura por exemplo, o que representa rendimento (YANG e CHEN, 1979). Segundo Barbut (2002), a forma de entendimento desse parâmetro pode variar conforme o país. Apesar das divergências, *batter pick-up* é uma importante medida na indústria de alimentos, podendo afetar a qualidade do produto acabado e o seu rendimento (HSIA *et al.*, 1992).

Como mostra a Tabela 6, o *batter pick-up* Total ficou abaixo de 30% para todas as amostras, com exceção da amostra controle (38%). Em função da maior quantidade de farinha de trigo em sua formulação, a amostra controle apresenta uma viscosidade maior que juntamente com a rede proteica, contribui para que uma grande quantidade de *batter* fique aderida ao substrato, aumentando sua massa final. Entre as amostras modificadas, o sistema com amido oxidado apresentou o mais alto *batter pick-up* Total. Purcell *et al.* (2014a) utilizaram amido oxidado em sistema de cobertura para empanamento e justificaram o aumento do *pick-up*, em função da sua melhor adesividade. De acordo com o Código federal americano (9-CFR-381.166) REGULATIONS (2015), “*breaded*” (empanado) é um termo aplicado a qualquer produto cárneo coberto por *batter/breader* numa quantidade que não exceda 30% de ganho de massa do produto acabado. Para essa regulamentação, os empanados com *batter* contendo amido poderiam ser classificados como *breaded*, o que valoriza o produto. As indústrias americanas estão atentas a esses valores, uma vez que *pick-up* maior que 30% faz com que o produto passe a ser denominado de *fritter*, o que diminui a imagem do produto (BARBUT, 2002).

Os valores de *pick-up* do *pre-dusting* para todos os empanados foram inferiores a 6%. Segundo Barbut (2002), a medida aproximada nesta etapa é em torno de 6%. Neste estudo, não se avaliou o tipo de *pre-dusting*, portanto, os pedaços de *Sassami* foram passados na farinha de trigo do mesmo modo, de modo a retirar a umidade superficial do substrato cárneo.

5.12.3 Rendimento de fritura

O termo rendimento é frequentemente utilizado para avaliação do cozimento e é expresso como o ganho ou perda de massa, com base no valor inicial (BARBUT, 2015). Para restaurantes e indústrias, utilizar produtos empanados, com uma ou mais camadas, é interessante uma vez que proporciona maiores rendimentos (ALBERT *et al.*, 2014). Todos os empanados apresentaram um rendimento maior que 100%, o que representa que houve ganho de massa em função das camadas de cobertura adicionadas e pela absorção de óleo durante a fritura.

5.12.4 Umidade e gordura da crosta

Durante o processo de fritura por imersão, uma parte da água do produto evapora, formando “caminhos” para a passagem do vapor. A umidade da crosta variou de 25 a 31 %, correspondentes respectivamente ao controle e a amostra com amido acetilado.

O teor de gordura da crosta variou pouco entre as amostras, sendo que a amostra controle apresentou o maior, 15,8%, como pode-se notar na Tabela 6. O menor conteúdo de gordura na crosta obtido neste estudo, foi para a amostra com amido nativo (13,2%), não diferindo significativamente do amido oxidado (13,3%). O inchamento dos grânulos de amido durante a fritura, faz com que haja uma menor difusão de óleo para a crosta, segundo Chen *et al.* (2009), por isso, menores teores de óleo em relação à amostra controle.

5.12.5 TEXTURA DA CROSTA

A avaliação da textura da crosta conforme a Tabela 6, mostrou que a amostra oxidada apresentou o maior valor (42,8 g) e a nativa o menor (33,7 g). Mohamed *et al.* (1998) postularam que amidos com uma quantidade maior de amilose, produzem *batters* com melhor textura. O aumento no teor de amilose seria responsável por uma interação maior entre polissacarídeo-polissacarídeo, aumentando a dureza da crosta e reduzindo a absorção de óleo. A amostra oxidada, no presente trabalho apresentou a maior porcentagem de amilose, dentre as amostras modificadas, além de baixa absorção de óleo, portanto, condizente com as observações dos autores citados.

6 CONCLUSÕES

O amido purificado de feijão foi obtido com um rendimento médio de 22% e umidade média de 12%.

Amostras de amido de feijão foram modificadas quimicamente por oxidação, acetilação e também por dupla modificação, oxidação seguida de acetilação. A oxidação do amido foi comprovada pelo aumento dos teores de grupos carbonila e carboxila, pela oxidação dos grupos hidroxilas, com maior concentração de carboxilas em função da alcalinidade do meio. A acetilação resultou em amidos com baixo grau de substituição, dentro do exigido legalmente para aplicação em alimentos. Picos observados nos espectros de infravermelho mostraram bandas de absorção na região de 1735 – 1740 cm^{-1} , correspondentes ao alongamento dos grupos acetil. Verificou-se uma menor susceptibilidade à acetilação da amostra duplamente modificada. Isso porque na acetilação precedida da oxidação, há uma menor quantidade de grupos hidroxilas disponíveis para a reação de substituição.

As amostras de amidos modificados apresentaram alterações nas propriedades tecnológicas. Houve um aumento na viscosidade de pico e *setback* da amostra oxidada, em função dos grupos carboxílicos. A amostra oxidada-acetilada exibiu um elevado poder de inchamento dos grânulos, além da maior porcentagem de transmitância, que ocorre com a ruptura dos grânulos inchados de amido, permitindo maior passagem da luz. O amido acetilado apresentou o menor valor de *breakdown*, o que sugere estabilidade de cozimento de pasta. Os valores de entalpia de gelatinização para todas as amostras modificadas foram menores que a nativa, o que demonstra um enfraquecimento da estrutura granular, ratificado pela redução da cristalinidade. Tanto a dureza, quanto a adesividade do gel de amido acetilado tiveram redução em comparação com a amostra nativa, em função da inserção dos grupos acetil. O gel da amostra oxidada apresentou um aumento na dureza e adesividade, em função dos grupos funcionais, responsáveis pelo aumento das ligações de hidrogênio. O teor de amilose da amostra nativa ficou próximo aos valores encontrados na literatura. Os valores para a amostra acetilada e oxidada-acetilada, ficaram próximos ao do nativo. Já para a amostra oxidada, foi observado um aumento na porcentagem de amilose aparente. Os amidos de feijão, nativo e modificados, pela

avaliação dos difratogramas de Raios X, mostraram ser do tipo-C, com picos a $2\theta=5^\circ$, 17° e 23° .

Os amidos de feijão foram aplicados nos sistemas de empanamento, denominados de *battering* e *breader*. A adesão dos sistemas de cobertura variou de acordo com o tipo de *batter* utilizado, sendo maior (72%) para a amostra com amido oxidado na formulação. Todos os empanados exibiram rendimento de fritura maior que 100%. Com exceção do controle, os demais sistemas apresentaram um *pick-up* menor que 30%, o que permite a classificação dos produtos como *breaded*. O *batter* com amido oxidado resultou numa baixa absorção de óleo (13,3%), contra (15,8%) do controle, em função do inchamento dos grânulos de amido, que leva a uma menor difusão de óleo para a crosta. Os valores extremos de dureza, menor e maior, foram obtidos, respectivamente, pela amostra nativa e pela oxidada. A dureza maior para a amostra oxidada, está associada ao elevado teor de amilose, também associado à menor absorção de óleo.

A utilização de amidos modificados, de fontes botânicas não convencionais, mostrou-se possível, em função das propriedades tecnológicas apresentadas e resultados obtidos na aplicação em empanados cárneos.

7 REFERÊNCIAS

- ADEBOWALE, K. O.; AFOLABI, T. A.; OLU-OWOLABI, B. I. Functional, physicochemical and retrogradation properties of sword bean (*Canavalia gladiata*) acetylated and oxidized starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 65, p. 93-101, 2006.
- ADEBOWALE, K. O.; LAWAL, O. S. Functional properties and retrogradation behaviour of native and chemically modified starch of mucuna bean (*Mucuna pruriens*). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 83, p. 1541-1546, 2003.
- AI, Y.; JANE, J.-L. Gelatinization and rheological properties of starch. **Starch - Stärke**, v. 67, p. 213-224, 2015.
- ALBERT, A.; PEREZ-MUNUERA, I.; QUILES, A.; SALVADOR, A.; FISZMAN, S. M.; HERNANDO, I. Adhesion in fried battered nuggets: Performance of different hydrocolloids as preducts using three cooking procedures. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1443-1448, 2009.
- ALBERT, Á.; SALVADOR, A.; HOUGH, G.; FISZMAN, S. Influence of Outer Layer Formulation on the Sensory Properties of Microwaved Breaded Nuggets. **International Journal of Food Properties**, v. 17, p. 829-841, 2014.
- ALI, T. M.; HASNAIN, A. Effect of emulsifiers on complexation, pasting, and gelling properties of native and chemically modified white sorghum (*Sorghum bicolor*) starch. **Starch - Stärke**, v. 65, p. 490-498, 2013.
- ALONSO, R.; RUBIO, L. A.; MUZQUIZ, M.; MARZO, F. The effect of extrusion cooking on mineral bioavailability in pea and kidney bean seed meals. **Animal Feed Science and Technology**, v. 94, p. 1-13, 2001.
- ALMEIDA COSTA, G. E. D.; SILVA QUEIROZ-MONICI, K. D.; PISSINI MACHADO REIS, S. M.; OLIVEIRA, A. C. D. Chemical composition, dietary fibre and resistant starch contents of raw and cooked pea, common bean, chickpea and lentil legumes. **Food Chemistry**, v. 94, p. 327-330, 2006.
- ALMEIDA, E. L.; MARANGONI, A. L.; STEEL, C. J. Starches from non-conventional sources to improve the technological characteristics of pound cake. **Ciencia Rural**, v. 43, p. 2101-2108, 2013.
- ANTONOVA, I.; MALLIKARJUNAN, P.; DUNCAN, S. E. SENSORY assessment of crispness in a breaded fried food held under a heat lamp. **Foodservice Research International**, v. 14, p. 189-200, 2004.
- APLEVICZ, K. S.; DEMIATE, I. M. Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilizados em produtos panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 478-484, 2007.

BAIXAULI, R.; SANZ, T.; SALVADOR, A.; FISZMAN, S. M. Effect of the addition of dextrin or dried egg on the rheological and textural properties of batters for fried foods. **Food Hydrocolloids**, v. 17, p. 305-310, 2003.

BARBUT, S. Battering and breading. In: _____. **Poultry Products Processing: An industry guide**. New York, 2002. p.289-314.

_____. Convenience breaded poultry meat products – New developments. **Trends in Food Science & Technology**, v. 26, p. 14-20, 2012.

_____. Battering and breading - production under HACCP. In: COMMONS, C. **The Science of Poultry and Meat Processing**. Ontario, Canada, 2015.

BATISTA, K. A.; PRUDÊNCIO, S. H.; FERNANDES, K. F. Changes in the Functional Properties and Antinutritional Factors of Extruded Hard-to-Cook Common Beans (*Phaseolus vulgaris* L.). **Journal of Food Science**, v. 75, p. C286-C290, 2010.

BEDIN, A. C. **Caracterização de misturas de amidos de feijão e tuberosas (mandioca e batata-doce) e sua aplicação na obtenção de biofilmes**. 2014, 146 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2014.

BELLO-PÉREZ, L. A.; AGAMA-ACEVEDO, E.; ZAMUDIO-FLORES, P. B.; MENDEZ-MONTEALVO, G.; RODRIGUEZ-AMBRIZ, S. L. Effect of low and high acetylation degree in the morphological, physicochemical and structural characteristics of barley starch. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, p. 1434-1440, 2010.

BORTOLUZZI, R. C. Empanados. In: OLIVO, R. (Ed.). **O mundo do frango: cadeia produtiva da carne de frango**. Criciúma: Do Autor, 2006. p.481-494.

BOURNE, M. C. Size, density, and hardshell in dry beans. **Food Technology**, v. 21, p. 335-398, 1967.

BRANDT, L. A. **Sticky business: creating coatings that stick**. Disponível em: < <http://www.preparedfoods.com/articles/103776-sticky-business-creating-coatings-that-stick> >. Acesso em: 13.01.17.

BRANNAN, R. G. ANALYSIS OF TEXTURE OF BONELESS, FULLY FRIED BREADED CHICKEN PATTIES AS AFFECTED BY PROCESSING FACTORS. **Journal of Food Quality**, v. 31, p. 216-231, 2008.

BRASIL. **Resolução - CNNPA nº 12, de 1978**. Brasília: ANVISA 1978.

_____. **Resolução RDC nº 259, de 20 de setembro de 2002**. Brasília: ANVISA 2002.

BRAVO, L.; SIDDHURAJU, P.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of Various Processing Methods on the in Vitro Starch Digestibility and Resistant Starch Content of Indian Pulses. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, p. 4667-4674, 1998.

CHATTOPADHYAY, S.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Optimisation of conditions of synthesis of oxidised starch from corn and amaranth for use in film-forming applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 34, p. 203-212, 1997.

CHEN, S.-D.; CHEN, H.-H.; CHAO, Y.-C.; LIN, R.-S. Effect of batter formula on qualities of deep-fat and microwave fried fish nuggets. **Journal of Food Engineering**, v. 95, p. 359-364, 2009.

CHOI, S.-G.; KERR, W. L. Effects of chemical modification of wheat starch on molecular mobility as studied by pulsed ¹H NMR. **LWT - Food Science and Technology**, v. 36, p. 105-112, 2003.

COLMAN, T.; DEMIATE, I.; SCHNITZLER, E. The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p. 2245-2252, 2014.

COLUSSI, R.; PINTO, V. Z.; EL HALAL, S. L. M.; VANIER, N. L.; VILLANOVA, F. A.; MARQUES E SILVA, R.; DA ROSA ZAVAREZE, E.; DIAS, A. R. G. Structural, morphological, and physicochemical properties of acetylated high-, medium-, and low-amylose rice starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, p. 405-413, 2014.

COMMITTEE OF THE THE FEDERAL REGISTER. **9 CFR 381.166 - Breaded products**. Department of agriculture, Food Safety and Inspection Service – USA, 2015.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira: 2009 e 2010**. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/969898a66ca1ceede424d5853d3f8543.pdf>> . Acesso em: 20.07.15.

COPELAND, L.; BLAZEK, J.; SALMAN, H.; TANG, M. C. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1527-1534, 2009.

CORRÊA, M. M.; CARVALHO, L. M. J. D.; NUTTI, M. R.; CARVALHO, J. L. V. D.; HOHN NETO, A. R.; RIBEIRO, E. M. G. Water absorption, hard shell and cooking time of Common Beans (*Phaseolus vulgaris* L.). **African Journal of Food Science and Technology**, v. 1, p. 013-020, 2010.

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

DE ALMEIDA COSTA, G. E.; DA SILVA QUEIROZ-MONICI, K.; PISSINI MACHADO REIS, S. M.; DE OLIVEIRA, A. C. Chemical composition, dietary fibre and resistant starch contents of raw and cooked pea, common bean, chickpea and lentil legumes. **Food Chemistry**, v. 94, p. 327-330, 2006.

DE LIMA, P. F.; COLOMBO, C. A.; CHIORATO, A. F.; YAMAGUCHI, L. F.; KATO, M. J.; CARBONELL, S. A. Occurrence of isoflavonoids in Brazilian common bean germplasm (*Phaseolus vulgaris* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, p. 9699-704, 2014.

DE OLIVEIRA, V. R.; RIBEIRO, N. D.; MAZIERO, S. M.; FILHO, A. C.; JOST, E. Cooking quality and nutritional composition of common bean genotypes with and without stored refrigeration/Qualidade para o cozimento e composicao nutricional de genotipos de feijao com e sem armazenamento sob refrigeracao. **Ciencia Rural**, v. 41, p. 746-751, 2011.

DEBET, M. R.; GIDLEY, M. J. Why Do Gelatinized Starch Granules Not Dissolve Completely? Roles for Amylose, Protein, and Lipid in Granule "Ghost" Integrity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 4752-4760, 2007.

DEGENHARDT, J. Empanamento de produtos cárneos. **Aditivos & Ingredientes**, v. 28, p. 77-79, 2003.

DEMIATE, I. M.; WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P.; MESTRES, C. Viscographic characteristics of chemically modified cassava starches assayed by RVA. **Publicatio UEPG**, v. 11, p. 7-17, 2005.

DEPARTAMENTO DE PESQUISAS E ESTUDOS ECONÔMICOS – DEPEC
BRADESCO. **Feijão**, 2015.

DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. D. R.; ELIAS, M. C.; HELBIG, E.; DA SILVA, D. O.; CIACCO, C. F. Pasting, expansion and textural properties of fermented cassava starch oxidised with sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 268-275, 2011.

DÍAZ, A.; DINI, C.; VIÑA, S. Z.; GARCÍA, M. A. Starch extraction process coupled to protein recovery from leguminous tuberous roots (*Pachyrhizus ahipa*). **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 231-240, 2016.

DILL, D. D.; SILVA, A. P. D.; LUVIELMO, M. D. M. Coating processing: coatign systems. **Estudos Tecnológicos**, v. 5, p. 33-49, 2009.

DIOP, C. I. K.; LI, H. L.; XIE, B. J.; SHI, J. Effects of acetic acid/acetic anhydride ratios on the properties of corn starch acetates. **Food chemistry**, v. 126, p. 1662-1669, 2011.

DM, M. J. T.; CAMELON, K.; JENKINS, A.; VENKETESHWER, A.; TAYLOR, R. H.; THOMPSON, L. U.; KALMUSKY, J.; REICHERT, R.; FRANCIS, T. Effect of processing on digestibility and the blood glucose response: a study of lentils. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 36, 1982.

DU, S.-K.; JIANG, H.; AI, Y.; JANE, J.-L. Physicochemical properties and digestibility of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 108, p. 200-205, 2014.

ELMSTA, H. L. Resistant starch content in a selection of starchy foods on the Swedish market. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 56, p. 500-505, 2002.

FAN, J.; SINGH, R. P.; PINTHUS, E. J. PHYSICOCHEMICAL CHANGES IN STARCH DURING DEEP-FAT FRYING OF A MOLDED CORN STARCH PATTY. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 21, p. 443-460, 1997.

FELLOWS, P. J. Cobertura ou empanamento. In: _____. **Tecnologia do Processamento de Alimentos - Princípios e Prática** 2. ed.. Porto Alegre: ARTMED, 2006. p 465-471.

FISZMAN, S. Quality of Battered or Breaded Fried Products. In: SAHIN, S. e SUMNU, S. G. (Ed.). **Advances in Deep-Fat Frying of Foods**. New York: CRC Press, 2009. p. 243-262.

FONSECA, L. M.; GONÇALVES, J. R.; EL HALAL, S. L. M.; PINTO, V. Z.; DIAS, A. R. G.; JACQUES, A. C.; ZAVAREZE, E. D. R. Oxidation of potato starch with different sodium hypochlorite concentrations and its effect on biodegradable films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 60, p. 714-720, 2015.

FRANCO, C. M. L.; CABRAL, R. A. F.; TAVARES, D. Q. Structural and Physicochemical Characteristics of Lintnerized Native and Sour Cassava Starches. **Starch - Stärke**, v. 54, p. 469-475, 2002.

GAMONPILAS, C.; PONGJARUVAT, W.; METHACANON, P.; SEETAPAN, N.; FUONGFUCHAT, A.; KLAIKHERD, A. Effects of cross-linked tapioca starches on batter viscosity and oil absorption in deep-fried breaded chicken strips. **Journal of Food Engineering**, v. 114, p. 262-268, 2013.

GRANZA, A.; TRAVALINI, A.; FARIAS, F.; COLMAN, T.; SCHNITZLER, E.; DEMIATE, I. Effects of acetylation and acetylation–hydroxypropylation (dual-modification) on the properties of starch from Carioca bean (*Phaseolus vulgaris* L.). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 119, p. 769-777, 2015.

HALAL, S. L. M. E.; COLUSSI, R.; PINTO, V. Z.; BARTZ, J.; RADUNZ, M.; CARREÑO, N. L. V.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. D. R. Structure, morphology and functionality of acetylated and oxidised barley starches. **Food Chemistry**, v. 168, p. 247-256, 2015.

HAN, F.; LIU, M.; GONG, H.; LÜ, S.; NI, B.; ZHANG, B. Synthesis, characterization and functional properties of low substituted acetylated corn starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 50, p. 1026-1034, 2012.

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

HONG, J.; CHEN, R.; ZENG, X.-A.; HAN, Z. Effect of pulsed electric fields assisted acetylation on morphological, structural and functional characteristics of potato starch. **Food Chemistry**, v. 192, p. 15-24, 2016.

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

HOOVER, R.; RATNAYAKE, R. M. W. S. Determination of total amylose content os starch. In: WROLSTAD, E.;ACREE, T. E., *et al* (Ed.). **Current protcols in food analytical chemistry**: John Wiley, 2001. cap. Seção E, Unidades 2-3,

HOOVER, R.; SOSULSKI, F. Studies on the Functional Characteristics and Digestibility of Starches from Phaseolus vulgaris Biotypes. **Starch - Stärke**, v. 37, p. 181-191, 1985.

HSIA, H. Y.; SMITH, D. M.; STEFFE, J. F. Rheological Properties and Adhesion Characteristics of Flour-Based Batters for Chicken Nuggets as affected by Three Hydrocolloids. **Journal of Food Science**, v. 57, p. 16-18, 1992.

HSIEN-CHIH, H. W.; SARKO, A. The double-helical molecular structure of crystalline α -amylose. **Carbohydrate Research**, v. 61, p. 27-40, 1978.

HUANG, J.; SCHOLS, H. A.; JIN, Z.; SULMANN, E.; VORAGEN, A. G. J. Pasting properties and (chemical) fine structure of acetylated yellow pea starch is affected by acetylation reagent type and granule size. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 397-406, 2007.

INSTITUO ADOLF LUTZ. **Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**. 3ª edição. São Paulo: 1985.

JENKINS, P. J.; DONALD, A. M. Gelatinisation of starch: a combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study. **Carbohydrate Research**, v. 308, p. 133-147, 1998.

JOBLING, S. Improving starch for food and industrial applications. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 7, p. 210-218, 2004.

KAUR, L.; SINGH, J.; SINGH, N. Effect of cross-linking on some properties of potato (*Solanum tuberosum* L.) starches. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, p. 1945-1954, 2006.

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

KUAKPETOON, D.; WANG, Y.-J. Characterization of Different Starches Oxidized by Hypochlorite. **Starch - Stärke**, v. 53, p. 211-218, 2001.

_____. Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content. **Carbohydrate Research**, v. 341, p. 1896-1915, 2006.

KUTOŠ, T.; GOLOB, T.; KAČ, M.; PLESTENJAK, A. Dietary fibre content of dry and processed beans. **Food Chemistry**, v. 80, p. 231-235, 2003.

LAWAL, O. S. Composition, physicochemical properties and retrogradation characteristics of native, oxidised, acetylated and acid-thinned new cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium*) starch. **Food Chemistry**, v. 87, p. 205-218, 2004.

LING, D. U.; GENNADIOS, A.; HANNA, M. A.; CUPPETT, S. L. Quality evaluation of deep-fat fried onion rings. **Journal of Food Quality**, v. 21, p. 95-105, 1998.

LIU, H.; RAMSDEN, L.; CORKE, H. Physical properties and enzymatic digestibility of hydroxypropylated ae, wx, and normal maize starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 40, p. 175-182, 1999.

MAARAN, S.; HOOVER, R.; DONNER, E.; LIU, Q. Composition, structure, morphology and physicochemical properties of lablab bean, navy bean, rice bean, tepary bean and velvet bean starches. **Food Chemistry**, v. 152, p. 491-499, 2014.

MANO, J. F.; KONIAROVA, D.; REIS, R. L. Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 14, p. 127-135, 2003.

MARCON, M. J. A.; KURTZ, D. J.; RAGUZZONI, J. C.; DELGADILLO, I.; MARASCHIN, M.; SOLDI, V.; REGINATTO, V.; AMANTE, E. R. Expansion Properties of Sour Cassava Starch (Polvilho Azedo): Variables Related to its Practical Application in Bakery. **Starch-Stärke**, v. 61, p. 716-726, 2009.

MARQUEZI, M.; GERVIN, V. M.; WATANABE, L. B.; BASSINELLO, P. Z.; AMANTE, E. R. Physical and chemical properties of starch and flour from different common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivars. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 19, 2016.

MASKAT, M. Y.; KERR, W. L. Coating characteristics of fried chicken breasts prepared with different particle size breading. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 26, p. 27-38, 2002.

MATSUNAGA, K.; KAWASAKI, S.; TAKEDA, Y. Influence of Physicochemical Properties of Starch on Crispness of Tempura Fried Batter. **Cereal Chemistry Journal**, v. 80, p. 339-345, 2003.

MBOUGUENG, P. D.; TENIN, D.; SCHER, J.; TCHIÉGANG, C. Influence of acetylation on physicochemical, functional and thermal properties of potato and cassava starches. **Journal of Food Engineering**, v. 108, p. 320-326, 2012.

MCGRANCE, S. J.; CORNELL, H. J.; RIX, C. J. A simple and rapid colorimetric method for the determination of amylose in starch products. **Starch-Stärke**, v. 50, p. 158-163, 1998.

MESQUITA, F. R.; CORRÊA, A. D.; ABREU, C. M. P. D.; LIMA, R. A. Z.; ABREU, A. D. F. B. Linhagens de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.): composição química e digestibilidade protéica. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, p. 1114-1121, 2007.

MIRANDA, J. M.; MARTÍNEZ, B.; PÉREZ, B.; ANTÓN, X.; VÁZQUEZ, B. I.; FENTE, C. A.; FRANCO, C. M.; RODRÍGUEZ, J. L.; CEPEDA, A. The effects of industrial pre-frying and domestic cooking methods on the nutritional compositions and fatty acid profiles of two different frozen breaded foods. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, p. 1271-1276, 2010.

MOHAMED, S.; HAMID, N. A.; HAMID, M. A. Food components affecting the oil absorption and crispness of fried batter. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 78, p. 39-45, 1998.

MUKPRASIRT, A.; HERALD, T. J.; BOYLE, D. L.; RAUSCH, K. D. Adhesion of rice flour-based batter to chicken drumsticks evaluated by laser scanning confocal microscopy and texture analysis. **Poultry Science**, v. 79, p. 1356-1363, 2000.

NOVELO-CEN, L.; BETANCUR-ANCONA, D. Chemical and Functional Properties of Phaseolus lunatus and Manihot esculenta Starch Blends. **Starch - Stärke**, v. 57, p. 431-441, 2005.

ONWULATA, C. I.; TUNICK, M. H.; THOMAS-GAHRING, A. E. Rapid Visco Analysis of Food Protein Pastes. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 38, p. 2083-2089, 2014.

OVANDO-MARTÍNEZ, M.; BELLO-PÉREZ, L. A.; WHITNEY, K.; OSORIO-DÍAZ, P.; SIMSEK, S. Starch characteristics of bean (*Phaseolus vulgaris* L.) grown in different localities. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, p. 54-64, 2011.

PIETRZYK, S.; JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; CIEMNIEWSKA, A. Effect of the oxidation level of corn starch on its acetylation and physicochemical and rheological properties. **Journal of Food Engineering**, v. 120, p. 50-56, 2014.

PURCELL, S.; WANG, Y.-J.; SEO, H.-S. Application of Oxidized Starch in Bake-Only Chicken Nuggets. **Journal of Food Science**, v. 79, p. C810-C815, 2014a.

PURCELL, S.; WANG, Y. J.; SEO, H. S. Enzyme-modified starch as an oil delivery system for bake-only chicken nuggets. **Journal of Food Science**, v. 79, p. C802-9, 2014b.

RAFIQ, S. I.; SINGH, S.; SAXENA, D. C. Effect of heat-moisture and acid treatment on physicochemical, pasting, thermal and morphological properties of Horse Chestnut (*Aesculus indica*) starch. **Food Hydrocolloids**, v. 57, p. 103-113, 2016.

RAMÍREZ-JIMÉNEZ, A. K.; REYNOSO-CAMACHO, R.; MENDOZA-DÍAZ, S.; LOARCA-PIÑA, G. Functional and technological potential of dehydrated Phaseolus vulgaris L. flours. **Food Chemistry**, v. 161, p. 254-260, 2014.

RATNAYAKE, W. S.; HOOVER, R.; SHAHIDI, F.; PERERA, C.; JANE, J. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of starches from four field pea (*Pisum sativum* L.) cultivars. **Food Chemistry**, v. 74, p. 189-202, 2001.

RODRIGUES, J. D. A.; RIBEIRO, N. D.; LONDERO, P. M. G.; CARGNELUTTI FILHO, A.; GARCIA, D. C. Correlação entre absorção de água e tempo de cozimento de cultivares de feijão. **Ciência Rural**, v. 35, p. 209-214, 2005.

RUIZ-RUIZ, J.; MARTÍNEZ-AYALA, A.; DRAGO, S.; GONZÁLEZ, R.; BETANCUR-ANCONA, D.; CHEL-GUERRERO, L. Extrusion of a hard-to-cook bean (*Phaseolus vulgaris* L.) and quality protein maize (*Zea mays* L.) flour blend. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, p. 1799-1807, 2008.

RUNDLE, R. E.; FRENCH, D. The Configuration of Starch in the Starch—Iodine Complex. III. X-Ray Diffraction Studies of the Starch—Iodine Complex¹. **Journal of the American Chemical Society**, v. 65, p. 1707-1710, 1943.

RUPOLLO, G.; VANIER, N. L.; DA ROSA ZAVAREZE, E.; DE OLIVEIRA, M.; PEREIRA, J. M.; PARAGINSKI, R. T.; DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C. Pasting, morphological, thermal and crystallinity properties of starch isolated from beans stored under different atmospheric conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1403-1409, 2011.

SALVADOR, A.; SANZ, T.; FISZMAN, S. M. Effect of the addition of different ingredients on the characteristics of a batter coating for fried seafood prepared without a pre-frying step. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 703-708, 2005.

SÁNCHEZ-RIVERA, M. M.; GARCÍA-SUÁREZ, F. J. L.; VELÁZQUEZ DEL VALLE, M.; GUTIERREZ-MERAZ, F.; BELLO-PÉREZ, L. A. Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, p. 50-56, 2005.

SANDHU, K. S.; KAUR, M.; SINGH, N.; LIM, S.-T. A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, p. 1000-1010, 2008.

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

SANGSEETHONG, K.; LERTPHANICH, S.; SRIROTH, K. Physicochemical Properties of Oxidized Cassava Starch Prepared under Various Alkalinity Levels. **Starch - Stärke**, v. 61, p. 92-100, 2009.

SANGSEETHONG, K.; TERMVEJSAYANON, N.; SRIROTH, K. Characterization of physicochemical properties of hypochlorite- and peroxide-oxidized cassava starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 446-453, 2010.

SCHIRMER, M.; JEKLE, M.; BECKER, T. Starch gelatinization and its complexity for analysis. **Starch - Stärke**, v. 67, p. 30-41, 2015.

SEOW, C. C.; THEVAMALAR, K. Internal Plasticization of Granular Rice Starch by Hydroxypropylation: Effects on Phase Transitions Associated with Gelatinization. **Starch - Stärke**, v. 45, p. 85-88, 1993.

SIMSEK, S.; OVANDO-MARTÍNEZ, M.; WHITNEY, K.; BELLO-PÉREZ, L. A. Effect of acetylation, oxidation and annealing on physicochemical properties of bean starch. **Food Chemistry**, v. 134, p. 1796-1803, 2012.

SINGH, J.; KAUR, L.; MCCARTHY, O. J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 1-22, 2007.

SINGH, N.; CHAWLA, D.; SINGH, J. Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch. **Food Chemistry**, v. 86, p. 601-608, 2004.

SINGH, N.; KAUR, M.; SANDHU, K. S.; GURAYA, H. S. Physicochemical, Thermal, Morphological and Pasting Properties of Starches from some Indian Black Gram (*Phaseolus mungo* L.) Cultivars. **Starch - Stärke**, v. 56, p. 535-544, 2004.

SMITH, R. J. Characterization and analysis of starches. In: WHISTLER, R. L. e PASCHALL, E. F. **Starch: Chemistry and Technology**. New York and London: Academi Press, 1967. cap. XXV, p.569-635.

SRICHUWONG, S.; SUNARTI, T. C.; MISHIMA, T.; ISONO, N.; HISAMATSU, M. Starches from different botanical sources II: Contribution of starch structure to swelling and pasting properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, p. 25-34, 2005

SUDERMAN, D. R. Use of batters and breadings on food products: a review. In: _____. **Batter and breading**. Westport: Avi Publishing Company, 1983.

TANG, M. C.; COPELAND, L. Analysis of complexes between lipids and wheat starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 80-85, 2007.

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

TESTER, R. F.; MORRISON, W. R. Properties of Damaged Starch Granules. V. Composition and Swelling of Fractions of Wheat Starch in Water at Various Temperatures. **Journal of Cereal Science**, v. 20, p. 175-181, 1994.

TOLEDO, T. C. F. D.; CANNIATTI-BRAZACA, S. G. Avaliação química e nutricional do feijão carioca (*Phaseolus vulgaris* L.) cozido por diferentes métodos. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 28, p. 355-360, 2008.

TOVAR, J.; GRANFELDT, Y.; BJOERCK, I. M. Effect of processing on blood glucose and insulin responses to starch in legumes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, p. 1846-1851, 1992.

TRAN, U. T.; OKADOME, H.; MURATA, M.; HOMMA, S.; OHTSUBO, K. I. Comparison of Vietnamese and Japanese Rice Cultivars in Terms of Physicochemical Properties. **Food Science and Technology Research**, v. 7, p. 323-330, 2001.

VALENCIA, G. A.; MORAES, I. C. F.; LOURENÇO, R. V.; BITTANTE, A. M. Q. B.; SOBRAL, P. J. D. A. Physicochemical, morphological, and functional properties of flour and starch from peach palm (*Bactris gasipaes* K.) fruit. **Starch - Stärke**, v. 67, p. 163-173, 2015.

VAMADEVAN, V.; BERTOFT, E. Structure-function relationships of starch components. **Starch - Stärke**, v. 67, p. 55-68, 2015.

VANIER, N. L.; DA ROSA ZAVAREZE, E.; PINTO, V. Z.; KLEIN, B.; BOTELHO, F. T.; DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C. Physicochemical, crystallinity, pasting and morphological properties of bean starch oxidised by different concentrations of sodium hypochlorite. **Food Chemistry**, v. 131, p. 1255-1262, 2012.

VARELA, P.; SALVADOR, A.; FISZMAN, S. M. Methodological developments in crispness assessment: Effects of cooking method on the crispness of crusted foods. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, p. 1252-1259, 2008.

VARGAS-TORRES, A.; OSORIO-DÍAZ, P.; TOVAR, J.; PAREDES-LÓPEZ, O.; RUALES, J.; BELLO-PÉREZ, L. A. Chemical Composition, Starch Bioavailability and Indigestible fraction of Common Beans (*Phaseolus Vulgaris* L.). **Starch - Stärke**, v. 56, p. 74-78, 2004.

WANG, H.; RATNAYAKE, W. S. Physicochemical and Thermal Properties of *Phaseolus vulgaris* L. var. Great Northern Bean Starch. **Journal of Food Science**, v. 79, p. C295-C300, 2014.

WANG, N.; HATCHER, D. W.; GAWALKO, E. J. Effect of variety and processing on nutrients and certain anti-nutrients in field peas (*Pisum sativum*). **Food Chemistry**, v. 111, p. 132-138, 2008.

WANG, N.; HATCHER, D. W.; TYLER, R. T.; TOEWS, R.; GAWALKO, E. J. Effect of cooking on the composition of beans (*Phaseolus vulgaris* L.) and chickpeas (*Cicer arietinum* L.). **Food Research International**, v. 43, p. 589-594, 2010.

WANG, Y.-J.; WANG, L. Characterization of Acetylated Waxy Maize Starches Prepared under Catalysis by Different Alkali and Alkaline-Earth Hydroxides. **Starch - Stärke**, v. 54, p. 25-30, 2002.

_____. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 207-217, 2003.

WANI, I. A.; SOGI, D. S.; GILL, B. S. Physicochemical properties of acetylated starches from some Indian kidney bean (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivars. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 47, p. 1993-1999, 2012.

WANI, I. A.; SOGI, D. S.; WANI, A. A.; GILL, B. S.; SHIVHARE, U. S. Physico-chemical properties of starches from Indian kidney bean (*Phaseolus vulgaris*)

cultivars. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 45, p. 2176-2185, 2010.

WATROUS, M. **Ranking the meat and poultry industry's top 10 companies.**

Disponível em: <

http://www.foodbusinessnews.net/articles/news_home/Business_News/2013/03/Ranking_the_meat_and_poultry_i.aspx?ID=%7BE1E627B9-E4CE-40A0-A3E0-ED9B597FCBFE%7D&cck=1 >. Acesso em: 10/12/2016.

WHISTLER, R. L.; DANIEL, J. R. Carboidratos. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L., FENNEMA, O. **Química de Alimentos**. Porto Alegre: Artmed, 2010.

WUZRURG, O. B. Converted Starches. In: WUZRURG, O. B. . **Modified starches: Properties and uses**. Boca Raton: FL: CRC Press, 1986. cap. 2, p.18-34.

XIAO, H.-X.; LIN, Q.-L.; LIU, G.-Q.; YU, F.-X. A Comparative Study of the Characteristics of Cross-Linked, Oxidized and Dual-Modified Rice Starches. **Molecules**, v. 17, 2012.

XU, A.; SEIB, P. A. Determination of the Level and Position of Substitution in Hydroxypropylated Starch by High-Resolution¹H-NMR Spectroscopy of Alpha-limit Dextrins. **Journal of Cereal Science**, v. 25, p. 17-26, 1997.

XU, Y.; MILADINOV, V.; HANNA, M. A. Pasting properties and (chemical) fine structure of acetylated yellow pea starch is affected by acetylation reagent type and granule size. **Cereal Chemistry**, v. 81, 2004a.

_____. Synthesis and Characterization of Starch Acetates with High Substitution. **Cereal Chemistry Journal**, v. 81, p. 735-740, 2004b.

XUE, J.; NGADI, M. Rheological properties of batter systems formulated using different flour combinations. **Journal of Food Engineering**, v. 77, p. 334-341, 2006.

YANG, C. S.; CHEN, T. C. Yields of deep-fat fried chicken parts as affected by preparation, frying conditions and shortening. **Journal of Food Science**, v. 44, p. 1074-1076, 1979.

YONEMOTO, P. G.; CALORI-DOMINGUES, M. A.; FRANCO, C. M. L. Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 27, p. 761-771, 2007.

ZHANG, Y.-R.; WANG, X.-L.; ZHAO, G.-M.; WANG, Y.-Z. Preparation and properties of oxidized starch with high degree of oxidation. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 2554-2562, 2012.

ZHENG, G. H.; HAN, H. L.; BHATTY, R. S. Functional Properties of Cross-Linked and Hydroxypropylated Waxy Hull-less Barley Starches. **Cereal Chemistry Journal**, v. 76, p. 182-188, 1999.

ZHENG, G. H.; SOSULSKI, F. W. Determination of Water Separation from Cooked Starch and Flour Pastes after Refrigeration and Freeze-thaw. **Journal of Food Science**, v. 63, p. 134-139, 1998.

ZOBEL, H. F.; YOUNG, S. N.; ROCCA, L. A. Starch Gelatinization: An X-ray Diffraction Study. **Cereal Chemistry**, v. 65, p. 443-446, 1988.