

Generalidades sôbre o Amido

OCTAVIO VALSECHI

Secção de Química Tecnológica da E. S. A. "Luiz de Queiroz"

INTRODUÇÃO

A Amidonaria e a Fecularia, sem dúvida, são um ramo da Tecnologia Agrícola de real interêsse para o nosso país, já pelos proventos que delas podemos usufruir, já pela facilidade que temos de cultivar plantas ricas de amido, de tão grande utilidade tanto na alimentação humana e animal como em um incontável número de indústrias.

Para a região de Piracicaba, êsse interêsse tornou-se atual uma vez que se instalou aqui uma industria grandiosa e enquadrada dentro dos mais modernos principios da técnica, para a extração da fécula.

Além disso, o programa do Curso de Tecnologia Agrícola da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" reserva um de seus capítulos para o estudo da Fecularia e da Amidonaria e como a bibliografia que os alunos têm à mão sôbre o assunto é relativamente escassa, muito especialmente em língua portuguesa, resolvemos concatenar a título de divulgação estas notas, que esperamos sejam de utilidade aos que se interessarem pelo assunto.

FÉCULA E AMIDO; FENÓMENOS ÓTICOS

O amido é uma glucosana do grupo das hexosanas das mais difundidas no reino vegetal e dos mais importantes nas reservas fisiológicas; sob o ponto de vista da fisiologia alimentar e da tecnologia a sua importância também não é menor.

O amido é encontrado como reserva especialmente nas sementes, raízes, tubérculos e no parênquima do lenho de alguns vegetais. Nas sementes, raízes e tubérculos pode alcançar até 70% da substância seca, enquanto que, no parênquima lenhoso varia de 12 a 25 %.

Quimicamente não há diferença entre o amido contido nas sementes e o das raízes e tubérculos; entretanto, tecnicamente costuma-se dar ao primeiro a denominação de *amido*, e de *fécula* ao segundo.

O grão de amido tem forma característica segundo a classe de planta de que proveio e suas dimensões, embora variem dentro de uma mesma classe, também servem como caracter diferencial porque essa variação dá-se dentro de certos limites. Além disso, o grão recém obtido da planta, apresenta em seu interior um ponto claro e brilhante, chamado "hilo" ou "núcleo", ao redor do qual se depositam camadas mais ou menos visíveis (um tratamento com ácido crômico diluído ressalta a visibilidade das camadas), devido a diferentes graus de refringência que apresentam. Se durante o seu desenvolvimento o grão de amido é uniformemente circundado, o seu hilo é central; em caso contrário, quando a deposição não é uniforme, as camadas deixam de ser concêntricas, e o hilo torna-se excêntrico. Estas características são constantes para uma mesma espécie vegetal; ainda mais, a forma e o aspecto do hilo (alongado, estrelado etc.) são elementos que podem ter valor como diagnóstico. O hilo, com o envelhecimento, de claro e brilhante, torna-se escuro, dando impressão de uma cavidade.

Os grãos de amido podem conter um único hilo, chamando-se neste caso *simples* ou podem conter dois e, mais raramente, três, designando-se agora: *compostos*. Pode-se, ainda, encontrar grãos compostos com uma ou mais camadas exteriores englobando, o conjunto; tratam-se de grãos *anormalmente compostos*. Não havendo a camada exterior e, portanto, podendo os grãos serem separados por processos mecânicos, eles são ditos *normalmente compostos*.

A distinção microscópica de um amido simples de outro

composto, pode ser fácilmente efetuada quando se adapta ao microscópio um prisma de "Nicol". Nestas condições, nota-se nos grãos simples a formação de uma cruz sôbre o hilo enquanto que nos grãos compostos haverá formação de tantas cruzes, quantos forem os núcleos.

Pela espectroscopia de Röntgen demonstra-se que a estrutura cristalina do amido corresponde ao sistema rômboico.

As diversas classes de amido podem ainda ser diferenciadas pelo interessante ensaio de Peckart, que se baseia nas diferentes colorações que toma o grão quando tratado com solução de pirocatequina a 2%. Os grãos velhos, inferiores, se coloram mais fortemente que os novos, de boa qualidade. Por êsse processo, nota-se, por exemplo, que os grãos de amido do trigo se colorem de amarelo, com raias azuladas; o de milho torna-se verde; o de arroz, branco rosado; etc.

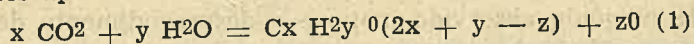
AMILOGÊNESE:

Um dos pontos mais importantes e atraentes da química e da fisiologia vegetal é a procura da natureza do primeiro composto orgânico que se forma nas plantas verdes, pela redução do ácido carbônico sob a ação da luz.

Compreende-se isto quando se reflete que do primeiro composto derivam, direta ou indiretamente, tôdas as infinitas substâncias orgânicas que se encontram nas plantas e nos animais.

Façamos, portanto, algumas considerações em tôrno de tão facinante problema.

No processo da fotossíntese clorofiliana tem-se a redução da água e do anidrido carbônico com emissão do oxigênio e formação de um composto de carbono combustível. Êste fato pode ser representado com uma equação geral, na qual os coeficientes aparecem indeterminados:



O anidrido carbônico provém, na sua maior parte do ar. O órgão clorofiliano, mantém, portanto com o ar, uma troca gaseosa: absorve anidrido carbônico e emite oxigênio.

Isto pôsto, compreende-se que indícios sôbre a natureza do primeiro produto formado, indicado na equação sob a fórmula de $Cx H_2y O(2x + y - z)$, podem ser obtidos, no exame de troca gazoza efetuada durante o processo de síntese.

O primeiro que se preocupou com o assunto foi BOUSSINGAULT. Das suas primeiras 41 experiências, realizadas com plantas diversas, de natureza conhecida, chegou a conclusão

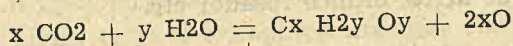
vol. CO₂

que a relação $\frac{\text{vol. CO}_2}{\text{vol. O}_2}$ chamada *coeficiente de assimilação*

era igual a unidade ou muito aproximada dela. Nestas condições, tem-se que:

$$z = 2x$$

Portanto, substituindo em 1, z por seu valôr, resulta:



O composto resultante, portanto, conterà carbono, hidrogênio e oxigênio, no qual, êstes dois últimos estão na mesma proporção em que na água.

Entretanto o resultado obtido por BOUSSINGAULT foi objeto de críticas: se tôdas as plantas, como organismos vivos que são, respiram, consumindo oxigênio e produzindo gás carbônico, o quociente encontrado é o resultado global do processo de assimilação (absorção de CO₂ e despreendimento de O₂) e de respiração (absorção de O₂ e despreendimento de CO₂) que se processam contemporaneamente. Esta objeção, porém, não tem muito fundamento, porquanto na maioria dos casos o coeficiente respiratório ($\frac{\text{vol. de O}_2}{\text{vol. de CO}_2}$) é igual a unidade. Salvo em

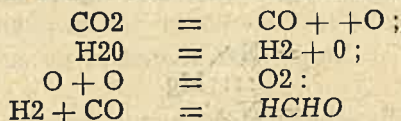
casos especiais, como nos de germinação de sementes oleaginosas, maturação de sementes oleaginosas, etc., para cada volume de oxigênio absorvido nota-se o despreendimento de um volume de gás carbônico.

Todavia, uma vez alevantada a objeção, tornava-se necessário que a mesma fosse eliminada. O problema foi estudado por Bonnier, Magin, Maquenne e por Demoussy. Em última a-

nálise, verificou-se que ambos os quocientes permanecem iguais a unidade. Recentemente êstes resultados foram confirmados por Willstaetter e por Stoll.

Permanece, portanto, confirmado o resultado obtido por Boussingault, podendo-se, então, supor que o primeiro produto deve ser um composto de composição geral $C_x H_{2y} O_y$.

Da observação dêstes fatos e, mais ainda, que nos cloroplastos a presença de grãos de amido é notada, Baeyer formulou uma hipótese, com a qual procura explicar a sua formação. Segundo tal hipótese, ter-se-ia:



O aldeido fórmico seria portanto, o primeiro produto formado, o que, em verdade, pode ser razoavelmente admitido. De fato, a substância mais simples que se pode derivar de CO_2 e da H_2O é o HCHO. Além disso, já em 1886, Loew obteve pela condensação do HCHO um açúcar não fermentissível que chamou de "Formose" de composição $C_6H_{12}O_6$, demonstrando assim a possibilidade de passar do aldeido fórmico a uma substância sacarina, da qual pode-se, na planta, obter amido

Ainda, para se comprovar a hipótese de Baeyer, pensou-se em privar a planta de CO_2 , alimentando-a com HCHO, para ver se a mesma, nestas condições era capaz de sintetizar amido. As primeiras experiências nesse sentido foram negativas. Pensou-se, então, em fazer a alimentação com uma substância que por decomposição desse origem ao HCHO. Essa

substância foi o CH_2 $\begin{array}{l} /OCH_3 \\ \backslashOCH_3 \end{array}$, que se decompõe lentamente em

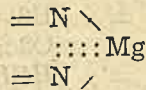
álcool metílico e aldeido fórmico. Assim procedendo os resultados foram positivos. Entretanto, pergunta-se qual o composto que deu origem ao amido? Terá sido o aldeido fórmico ou o álcool metílico? Tal indagação tem razão de ser porquanto o

álcool metílico pode ser utilizado pela planta, para a síntese do amido.

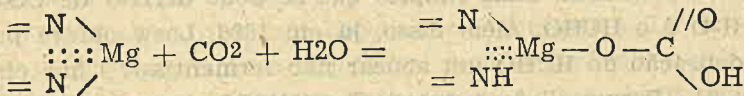
Recorreu-se então a outro composto: o aldeido fórmico em forma bisulfítica. Este procedimento também deu resultados positivos.

Mais tarde, Bokorny, obteve a formação de amido, alimentando a planta com aldeido formico em solução muito diluída (0,005%). Portanto a possibilidade procurada estava provada.

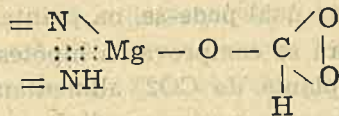
Willstaetter e Stoll, conceberam um mecanismo, baseados na constituição da clorofila, para a síntese, em harmonia com a hipótese de Baeyer. Segundo tal concepção, a parte ativa da clorofila é a que contem Mg, o qual está ligado ao nitrogênio:



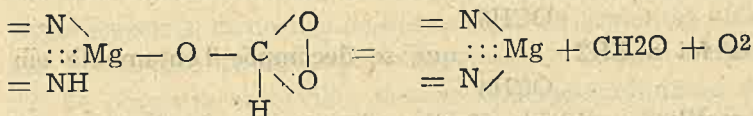
Em presença de CO_2 e de água, haveria formação de um composto facilmente dissociável,



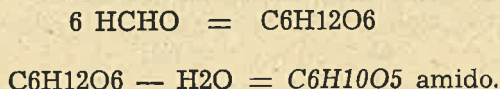
que se isomerizaria em:



Este composto, decompõem-se facilmente por ação enzimática:



Formando agora o aldeido fórmico, segundo Bayer ou segundo Stoll, êle se polimerizaria e em seguida haveria desidratação do mesmo dando origem ao amido:

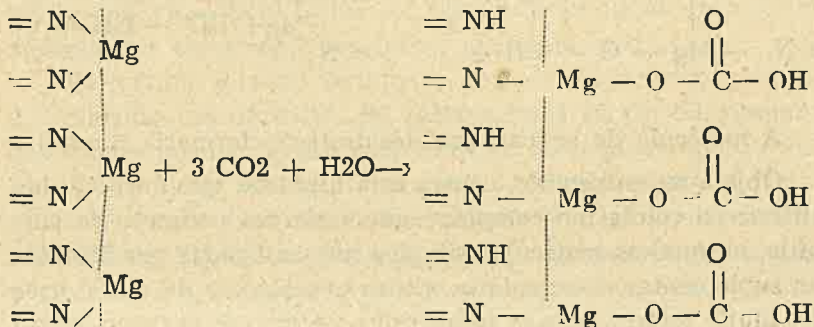


Entretanto, Maquenne, acha difícil que se forme aldeído fórmico num meio pouco favorável à sua polimerização. Por isso imaginou um mecanismo, no qual elimina a formação dêsse auxiliar tão incômodo, obtendo diretamente açúcares.

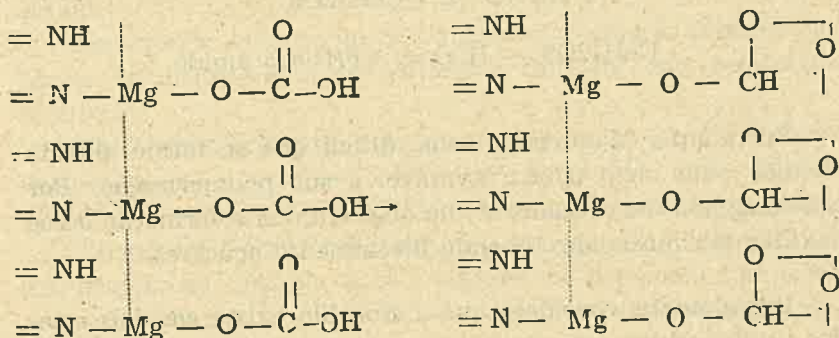
Inicialmente, considera que a clorofila existe em dois estados: o molecular, como se comporta em solução de álcool, acetona, etc. e o coloidal, como quando se tratam com precaução as soluções alcoólicas ou cetônicas, com água.

Nesses dois estados, possui propriedades diversas. As do estado coloidal são as que coincidem com as da folha verde e é sob êste que tece suas considerações. Assim, admite que a clorofila coloidal, como todos os coloides, seja composta de agregados moleculares simples, em número variável, unidas por afinidade labil, semelhante à valências suplementares. Estas valências suplementares, supõem, sejam fornecidas pelo Mg., tornado tetra-valente.

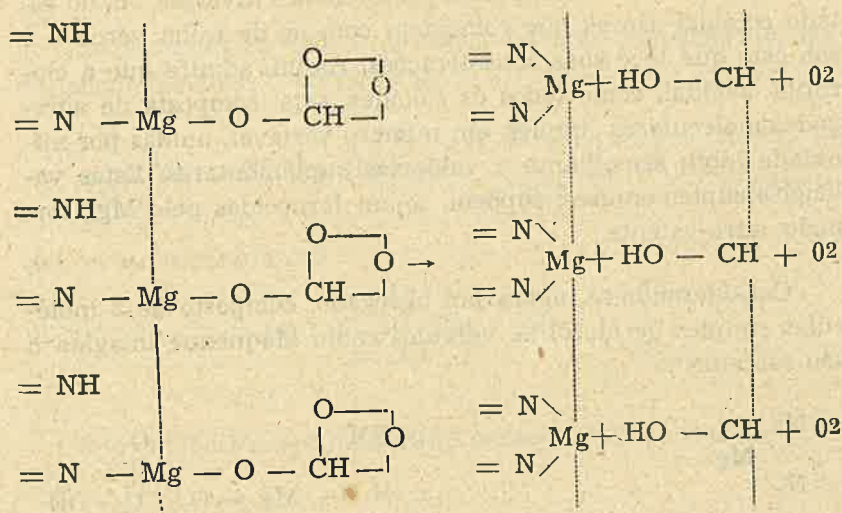
Considerando-se, agora um agregado, composto de 3 moléculas simples de clorofila, veremos como Maquenne imagina o seu mecanismo:



Tem-se a seguir uma transposição oxidrica :



Por decomposição chega-se à clorifila regenerada, ao oxigênio que se desprende e à cadeia formada pelos grupos CH — OH, que representa parte da molécula de um açúcar.



A molécula de açúcar, por desidratação formaria o amido.

Objeta-se, entretanto, contra esta hipótese, que é difícil admitir-se na célula um complexo que seria um polímero da clorofila, no qual as moléculas simples seriam ligadas por afinidades suplementar e secundária. Outra objeção é a de que é preciso muito esforço para se admitir que o átomo de carbono ligado

ao de oxigênio e ao de hidrogênio, que na face final destaca-se do átomo de magnésio, possa unir-se em cadeia para formar o açúcar.

MIGRAÇÃO DO AMIDO

Já se viu que o amido forma-se nas partes verdes das plantas, sendo, de maneira geral, o primeiro produto visível da assimilação clorofiliana.

Segundo o seu carater biológico, pode ser dividido em 3 categorias :

- a) Amido de Assimilação;
- b) Amido Transitório e
- c) Amido de Reserva.

O amido de assimilação, já vimos como possivelmente se forma. Neste estado forma pequenos grânulos que se destinam ao desenvolvimento e nutrição da planta, sendo, porém antes, transformado, por meio de enzimas, ainda nos cloroplastos, em açúcares solúveis (maltose, glucose, etc.) que podem atravessar as paredes celulares. Por êsse processo é o amido conduzido aos chamados pontos de vegetação ou às sementes, raízes ou tubérculos.

Às vezes, pode-se verificar um retrocesso da forma solúvel, sob a ação de enzimas, à forma insolúvel com formação de grãos muito pequenos. Esta forma é a chamada de *amido transitório*, podendo ser observado, nas folhas, galhos e raízes.

No outono, quando termina o período vegetativo, o amido é conduzido aos depósitos de reserva para servir de alimento aos brotos jovens da próxima estação. Fica subentendido que para se conduzir de um ponto a outro, primeiramente se solubiliza, por meio de enzimas. Nos pontos de reserva, de novo se insolubiliza, formando grãos maiores e característicos da espécie. Êste é o chamado *amido de reserva* e é o produto inicial para o preparo do amido e derivados industriais.

NATUREZA QUÍMICA DO AMIDO

Considera-se o amido como sendo uma glucosana do grupo das hexosanas, de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n + xH_2O$. Entretanto, até hoje não se conhece bem a sua composição química. Para alguns autores o amido é uma substância homogênea (De Vries, Brown, Naegeli). Para outros é uma mistura de substâncias em diferentes graus de polimerização. Kopaczewski, acha que trata-se de uma só e única substância, apresentando diversos graus de polimerização, polimerização esta que se acentua do centro para a periferia. Para Roux e Maquenne, o amido é formado por duas substâncias: a amilose ou amilo-celulose e a amilopectina.

A amilose em água não dá formação à goma, colore-se de azul pelo iodo em iodeto de potássio e é ausente de fósforo. Segundo Gruzewska a amilose encontra-se principalmente no centro do grão de amido.

A amilopectina em água quente dá formação à goma, que perde o caráter fluido a frio, colore-se em azul-violeta pelo iodo em iodeto de potássio e contém ácido fosfórico, na proporção de mais ou menos 0,175%, sob forma orgânica. Encontra-se, principalmente na parte externa do grão de amido e apresenta constituição química muito semelhante a do glicogênio.

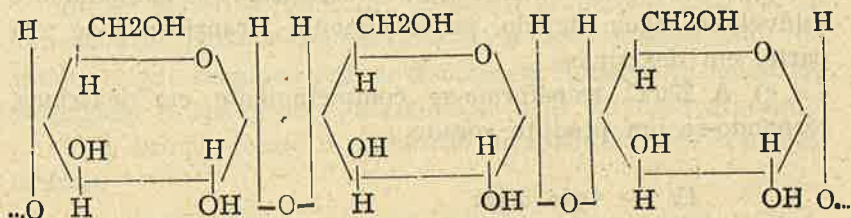
Quando da amilo-pectina retira-se o seu conteúdo de fósforo (por aquecimento em autoclave ou por ação de enzimas), ela perde a sua propriedade de formar goma, dando uma solução fluída, de caráter coloidal (amido-solúvel).

Pelo método de Neuberg é possível reconstituir a amilo-pectina da qual se retirou o fósforo, pela adição de ácido fosfórico.

A separação desses dois elementos do amido pode ser efetuada por eletrodialise (SAMEC), por centrifugação (SHERMANN) e também por congelamento (LING), além do método clássico, seguido por MAQUENNE.

Os dois edifícios moleculares da amilose e da amilo-pectina têm em comum a pedra fundamental que é dada pela glucose. Para Haworth o esquema constitutivo do amido represen-

ta uma cadeia de resíduos glucósicos, unidos com ligamentos glucosídicos, como na maltose :



PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO AMIDO

HIDRÓLISE

I — Higrométricas

- a) O amido sêco ao ar livre contêm um certo grau de umidade.
- b) O amido por aquecimento lento e gradual até 110-120°C torna-se anidro.
- c) O amido em estado anidro, se posto ao ar absorve rapidamente umidade, até 10% de seu pêso; mais vagarosamente, agora, esta umidade pode atingir até 18-20%.
- d) Em presença de ar úmido, o amido pode absorver até 35,5% de seu pêso, em água.

II — Ação da água

- a) O amido é praticamente insolúvel em água fria.
- b) O amido se deixado um certo tempo em água fria pode inchar sem que se altere sensivelmente.
- c) Êsse inchamento cresce com o aumento de temperatura, podendo até gomificar, passando ao estado de gél.
- d) A temperatura de gomificação varia com a origem do amido (55 a 87,5°C.).

III — Ação da temperatura

- a) A temperatura de 100°C., o amido anidro, não se altera.
- b) A 150-160°, torna-se amarelado, viscoso e parcialmente solúvel em água, devido, provavelmente, transformar-se em parte, em dextrinas.
- c) A 200°C. transforma-se completamente em dextrinas, tornando-se um produto corado.

IV — Ação ótica

O amido é òticamente ativo, sendo fortemente dextrógiro.

V — Ação dos álcalis

a) Sob a ação de soluções alcalinas o amido se gomifica, mesmo a frio. Encarada a questão sob êste aspecto, os amidos podem ser classificados em :

- 1 — *Amido*_s *Moles* : quando solúveis em potássia a 2% — centeio, trigo, batata.
- 2 — *Amidos Semi-duros* : quando lentamente solúveis na potassa a 2% — mandioca.
- 3 — *Amido*_s *duros* : somente solúveis na potassa a 20% — arroz e milho.

VI — Ação do bromo e do iodo

a) O iodo em iodeto de potássio, tem ação bastante característica sôbre o amido. Mesmo em presença de traços de amido ou em presença de traços de iodo, dá-se formação de uma coloração azul. A sensibilidade da reação, até certos limites, aumenta com a diminuição da temperatura. A quente a coloração desaparece, para voltar com o resfriamento.

b) O iodeto de amido — nome que se dá ao amido tratado com o iodo — é considerado por alguns como amido impregnado mecânicamente por iodo e, por outros, como uma combinação química definida.

c) O amido anidro, não se colore de azul pelo iodo no álcool absoluto, porém, acrescentando-se água à solução, a coloração azul aparece.

d) As matérias redutoras impedem o aparecimento da coloração azul: adicionando-se glucose a uma solução azul de amido, o iodo reagindo com a glucose, dá formação a iodeto de hidrogênio e, aos poucos, a coloração azul vai desaparecendo.

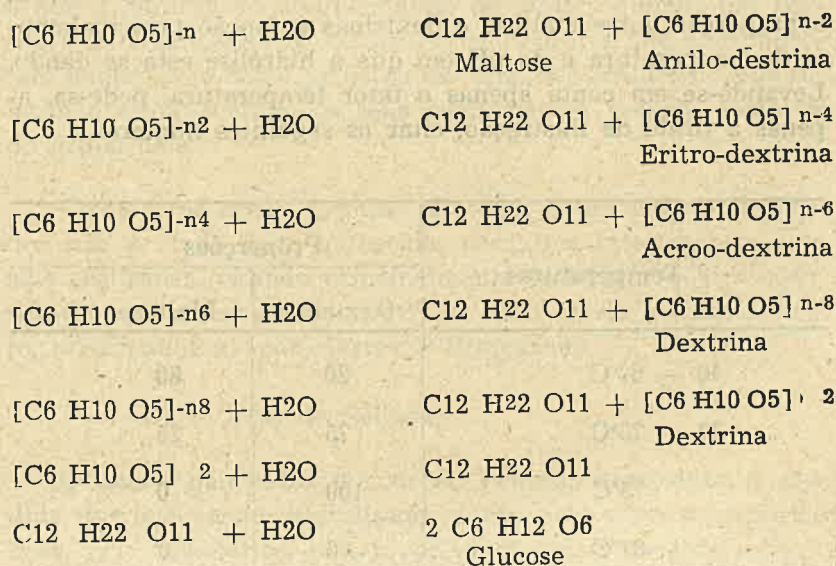
e) o bromo colore o amido de uma côr amarelo-abóbora, intenso.

VII — *Ação do ácido clorídrico concentrado e frio*

Sob a ação dêste ácido, a amilose do amido dá formação a amilobióse, enquanto que da amilo pectina resulta amilo-trióse.

VIII — *Ação dos ácidos diluidos*

Por ação dos ácidos diluidos o amido se hidrolisa até glucose, passando pelas fases intermediárias de dextrinas, de condensação cada vez menor. Em esquema essa hidrólise pode ser assim representada :



A marcha da hidrólise, com alguma prática, pode ser acompanhada na sua quase que totalidade. Assim, a amilo-dextrina, colore-se pelo iodo em iodeto de potássio, de azul; a eritro-dextrina de vermelho, enquanto que a ácroo-dextrina não toma coloração, ou melhor, a solução fica da côr de iodo em água. Das outras dextrinas, as mais condensadas se precipitam (precipitado branco) pelo álcool. Finalmente, as dextrinas menos condensadas não reagem com o iodo e nem se precipitam pelo álcool.

E' preciso que fique claro que durante o processo de hidrólise, não se têm fases sistemáticas em que todo o amido, se transforma em ácroo-dextrina, em éritro-dextrina, etc., mas sim, fases em que êstes componentes predominam.

IX — Ação da ênzima do malte (*Maltase*)

Sob a ação desta ênzima, o amido também se hidrolisa porém, sòmente até maltose, passando pelas mesmas fases intermediárias.

Por êsse processo nem todo o amido se hidrolisa em maltose: uma grande parte pára na fase de dextrinisação. Aliás, a proporção entre maltose e dextrinas é função principalmente da temperatura e do pH em que a hidrólise está se dando. Levando-se em conta apenas o fator temperatura, pode-se, apenas a título de ilustração, citar os seguintes números:

Temperaturas	Proporções	
	Dextrinas	Maltose
40 — 60°C	20	80
72 — 73°C	75	25
75°C	100	0
81°C	0	0

X — Ação de ênzimas do *Bacillus macerans*

Sob a ação de ênzimas produzidas pelo *Bacillus macerans*, a goma do amido dá produtos cristalisáveis, de fórmula geral $(C_6 H_{10} O_5)_n$, que recebem a denominação geral de amilo-polioses. Desta mistura de cristais pode-se separar :

a) α	amilo-hexose	—	$(C_6 H_{10} O_5)_6$
b) α	amilo-tetrose	—	$(C_6 H_{10} O_5)_4$
c) β	amilo-hexose	—	$(C_6 H_{10} O_5)_6$

Êstes compostos quando demolidos pelo anídrido acético dão, respectivamente, os dois primeiros, amilo-dioses e o último, amilo-triose.

As amiloses do grupo alfa colorem-se de azul pelo iodo, enquanto a do grupo beta, dá coloração vermelha.

O interessante a observar em relação a esta propriedade é que a amilose ou amilo-celulose do amido, quando em presença de ênzimas do *B. macerans*, dá produtos que se comportam exatamente como os do grupo alfa, das amiloses. Com relação a amilo-pectina, os seus componentes reagem como os do grupo beta.

Como a natureza química de todos êstes compostos citados não é ainda bem conhecida, pesquisas interessantes tem sido realizadas, visando principalmente esclarecer qual a constituição real do amido. Êstes estudos estão sendo levados a efeito, principalmente por Karrer e Pringsheim.

XI — Ação de Redução

O amido não reduz o licôr de Fehling, entretanto, à medida que vai sendo hidrolisado, tanto pelo processo acídrico como pelo enzimático, esta propriedade vai se evidenciando.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- 1 — ANONIMO, 1933 — Chimie & Industrie.
 - 2 — BOTTINI, Ettore, 1944 — Chimica Agraria.
 - 3 — FRITSCH, J., 1906 — Fabrication de La Fécule et de L'Amidon.
 - 4 — GODOY, J. Mendes, 1940 — Fecularia e Amidonaria.
 - 5 — HAUPTMANN, Henrich, 1947 — Introdução à Química Orgânica.
 - 6 — KERR, Ralph W., 1944 — Chemistry and Industry of Starch.
 - 7 — MENOZZI, A. e U. Pratolongo, 1945 — Chimica Vegetale e Agraria.
 - 8 — PEDREIRA, L. Silveira, 1947 — Química Orgânica.
 - 9 — RADLEY, J. A., 1944 — Starch and its Derivatives.
 - 10 — RAVENNA, Ciro, 1925 — Chimica Vegetale.
 - 11 — ULLMANN, 1931 — Enciclopedia de Química Industrial.
 - 12 — WALTON, Robert P., 1928 — A comprehensive Survey of Starch Chemistry.
-
-

O PRECEITO DO DIA**RETARDAMENTO NOCIVO**

E' hábito arraigado, na maioria dos doentes ou nas pessoas que os cercam, só chamar o médico quando falharam os remédios caseiros. Assim procedendo, só agravam as condições do enfermo: males, que seriam prontamente debelados, no início, em geral se complicam, com prejuizo da saúde, tempo e dinheiro do paciente.

Ao primeiro sinal de doença, procure o médico de sua confiança, sem perda de tempo. — SNES.