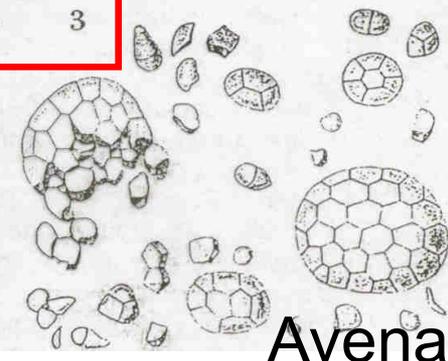
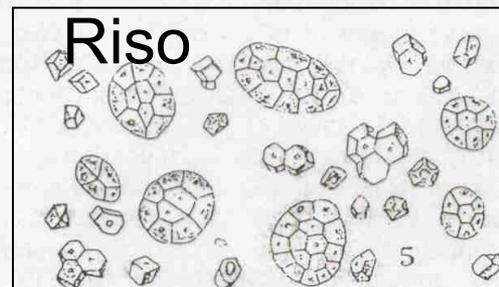
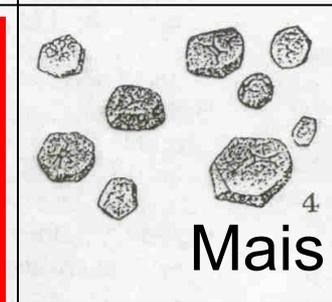
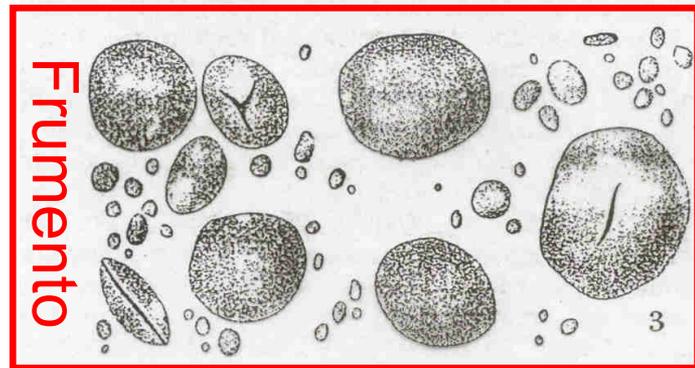
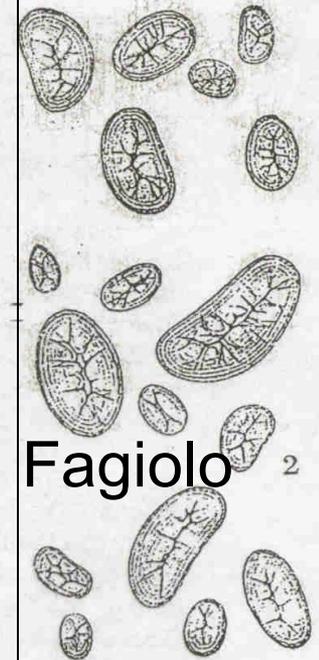
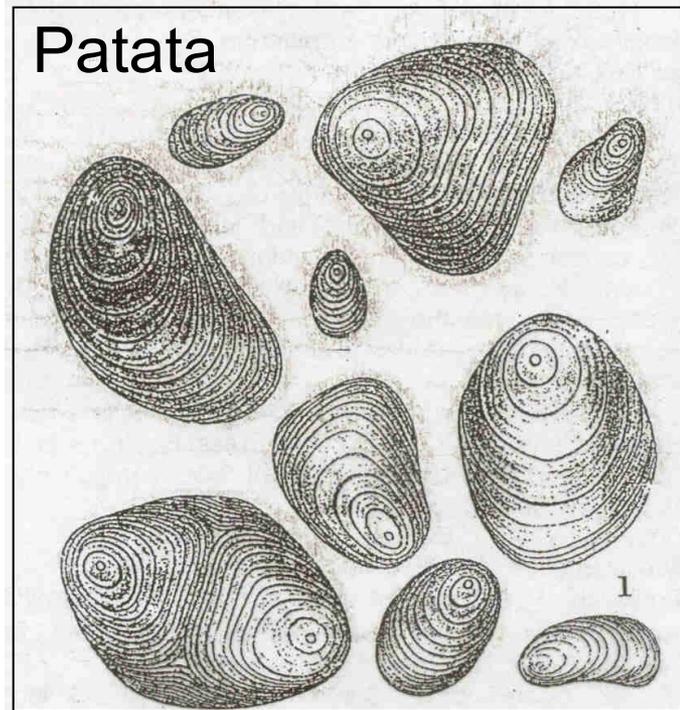


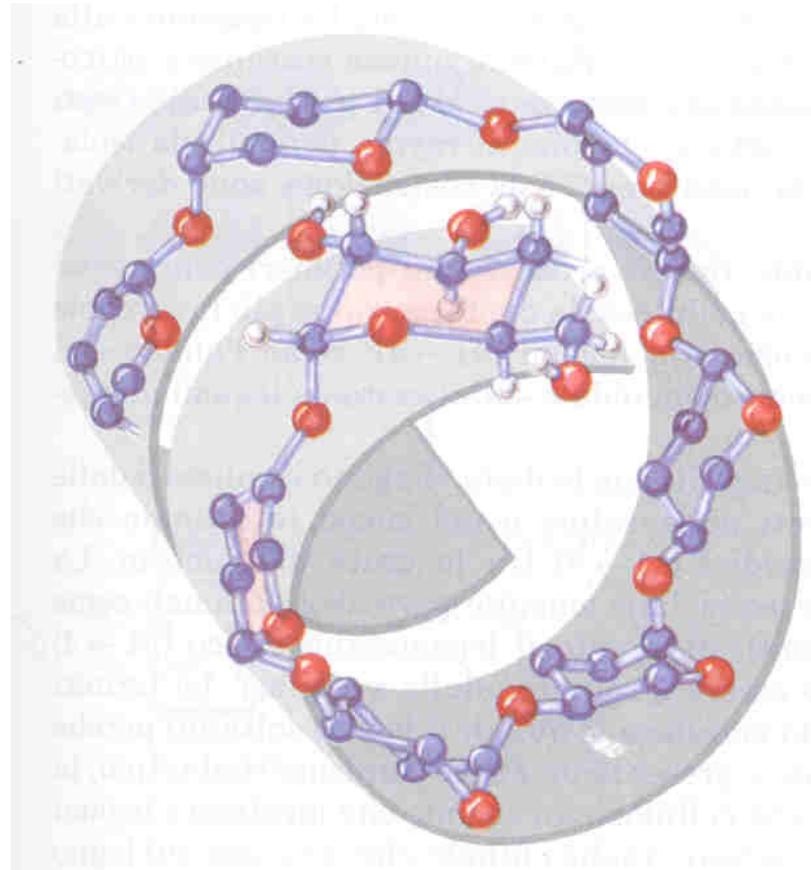
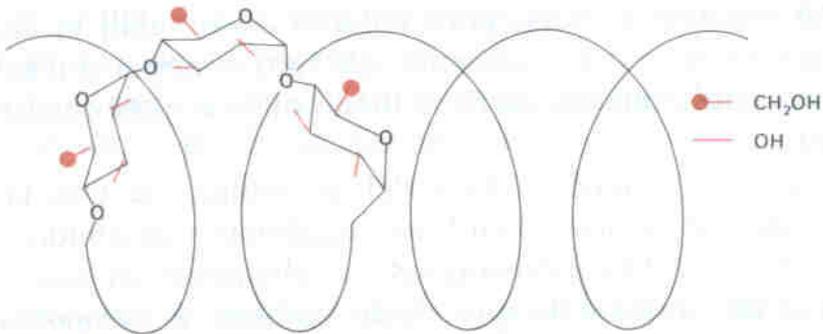
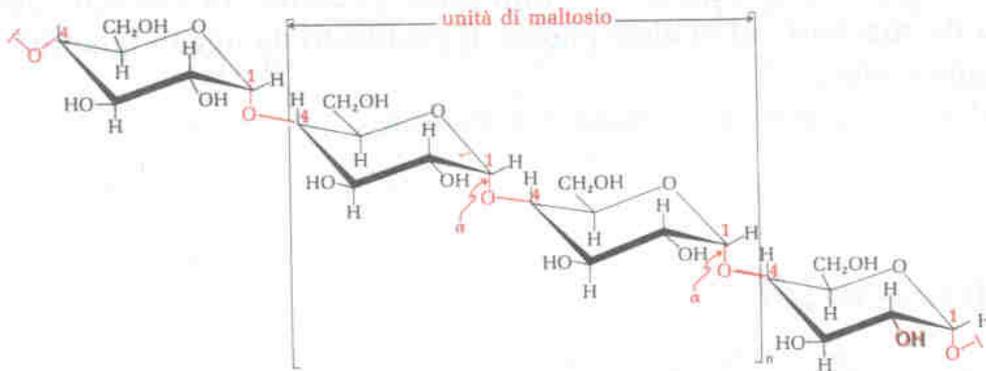
# Amido

Viene accumulato nell'endosperma sotto forma di granuli; i granuli accrescono negli amiloplasti all'interno di cellule amilifere determinando la morte della cellula con il loro accrescimento.

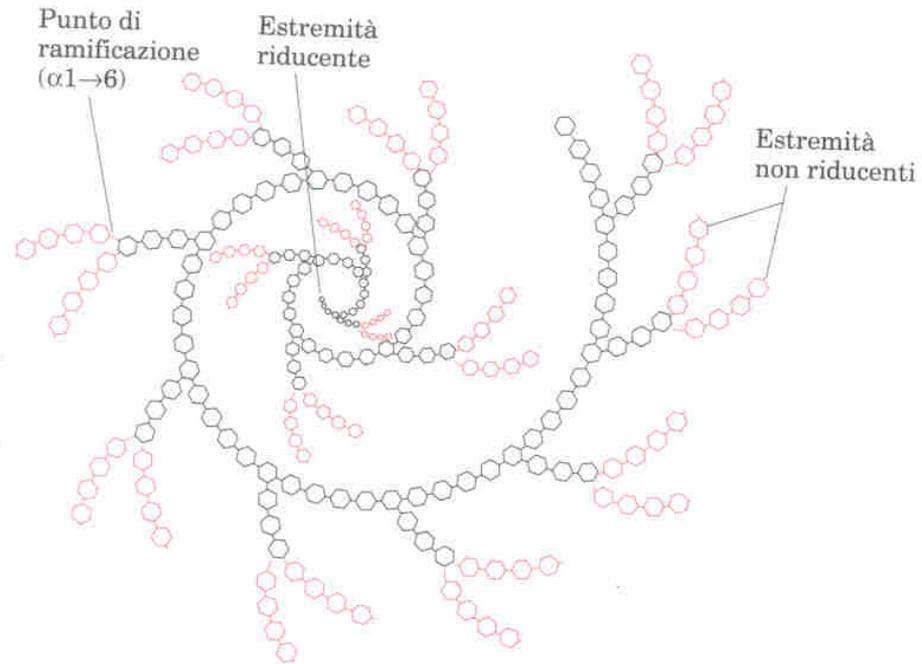
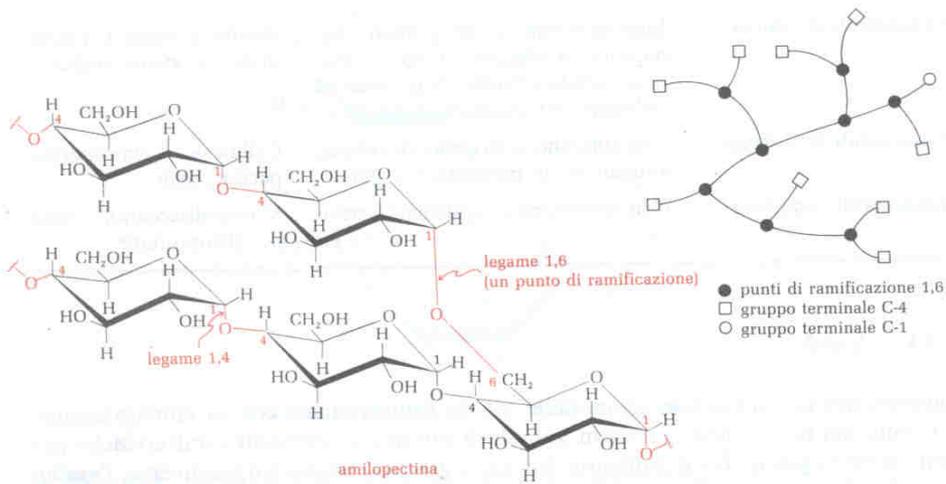
La grandezza e la struttura dei granuli di amido varia a seconda dell'origine botanica delle diverse specie.



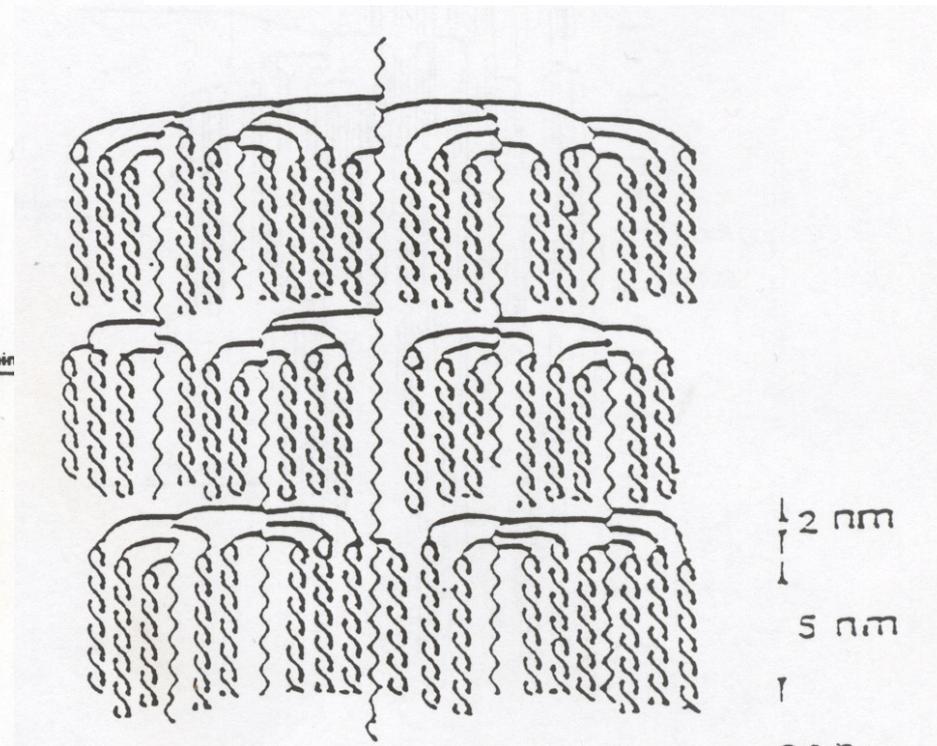
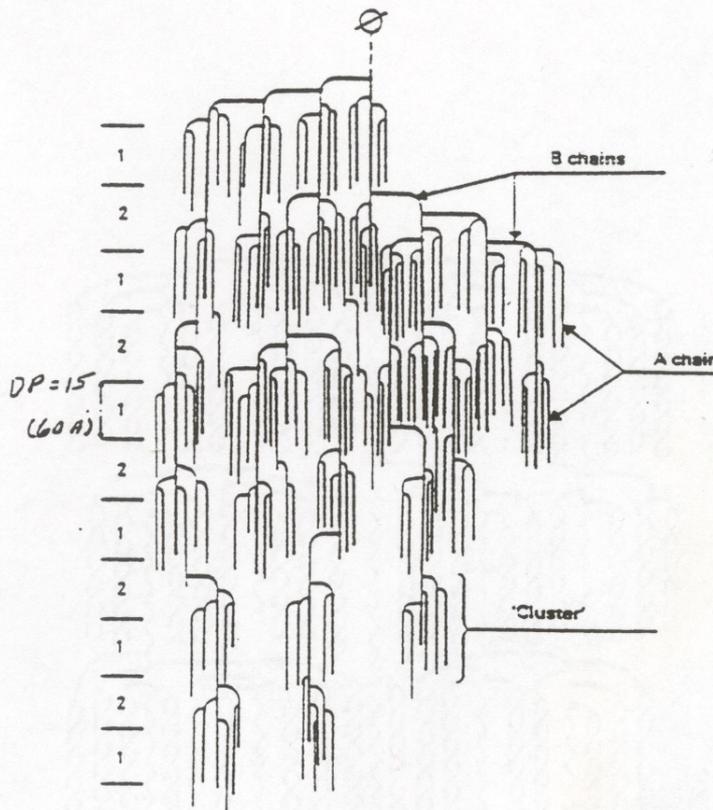
# Amilosio



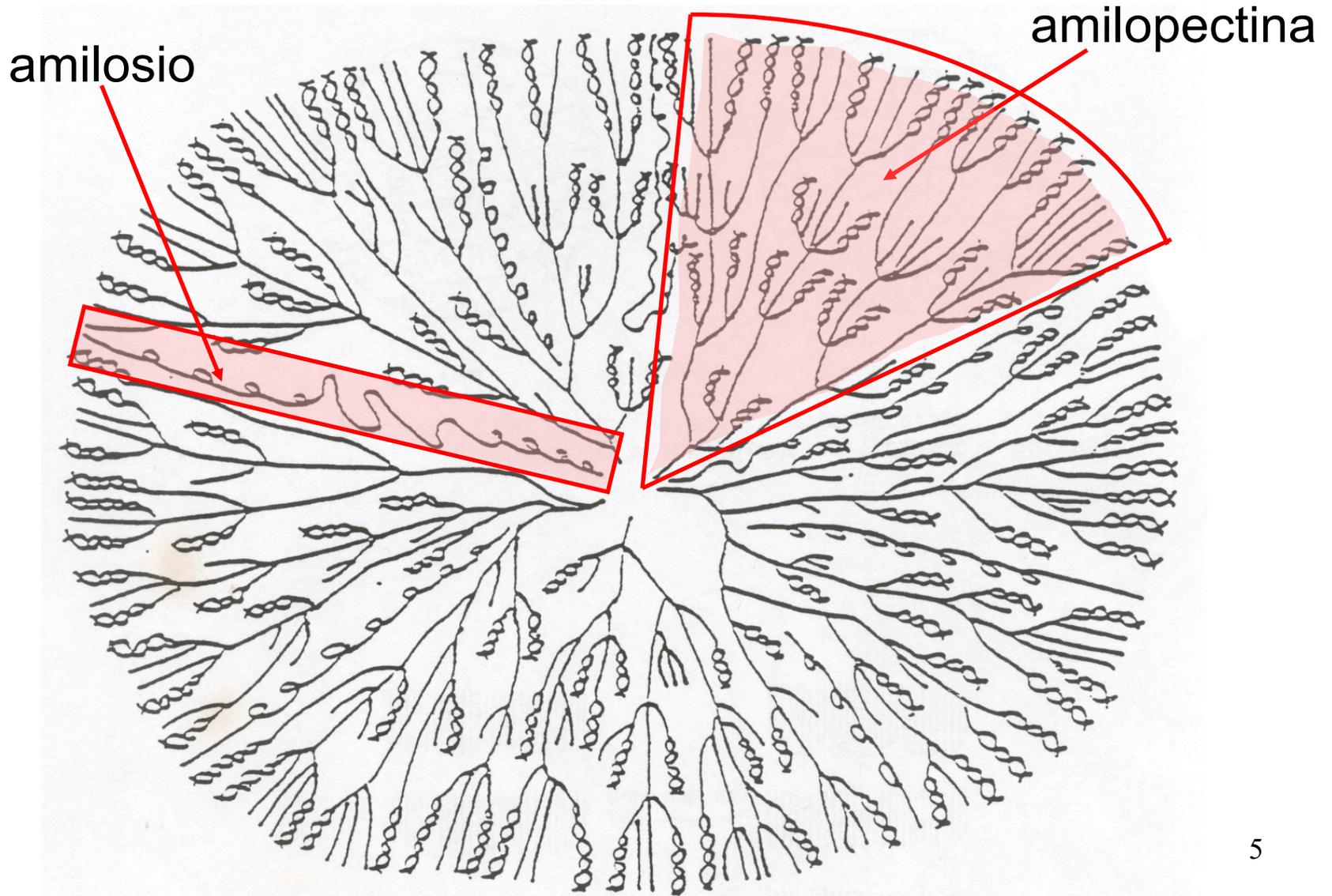
# Amilopectina



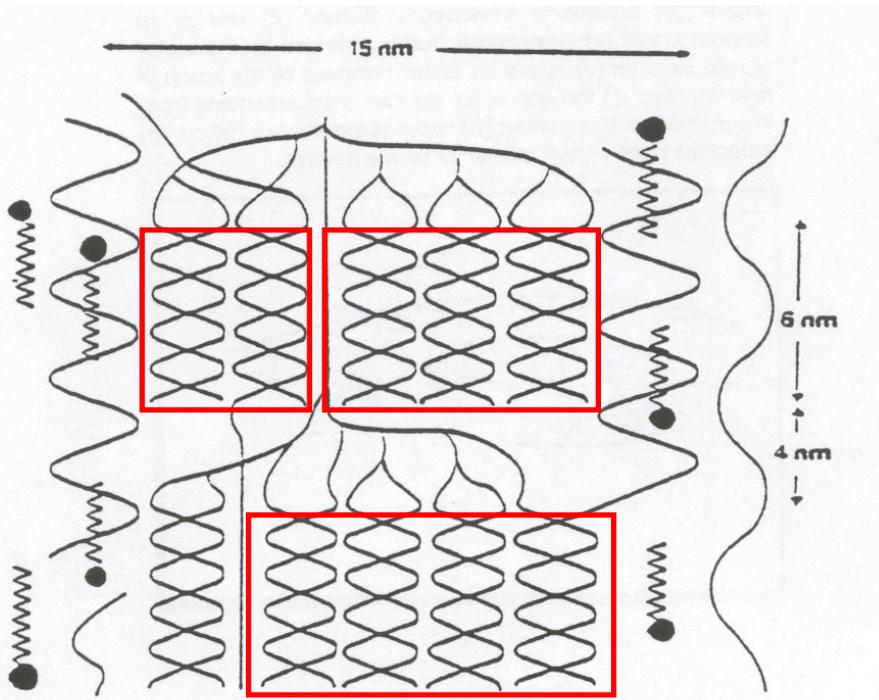
# Amilopectina: ipotesi di struttura

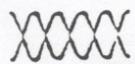
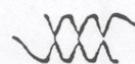
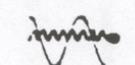


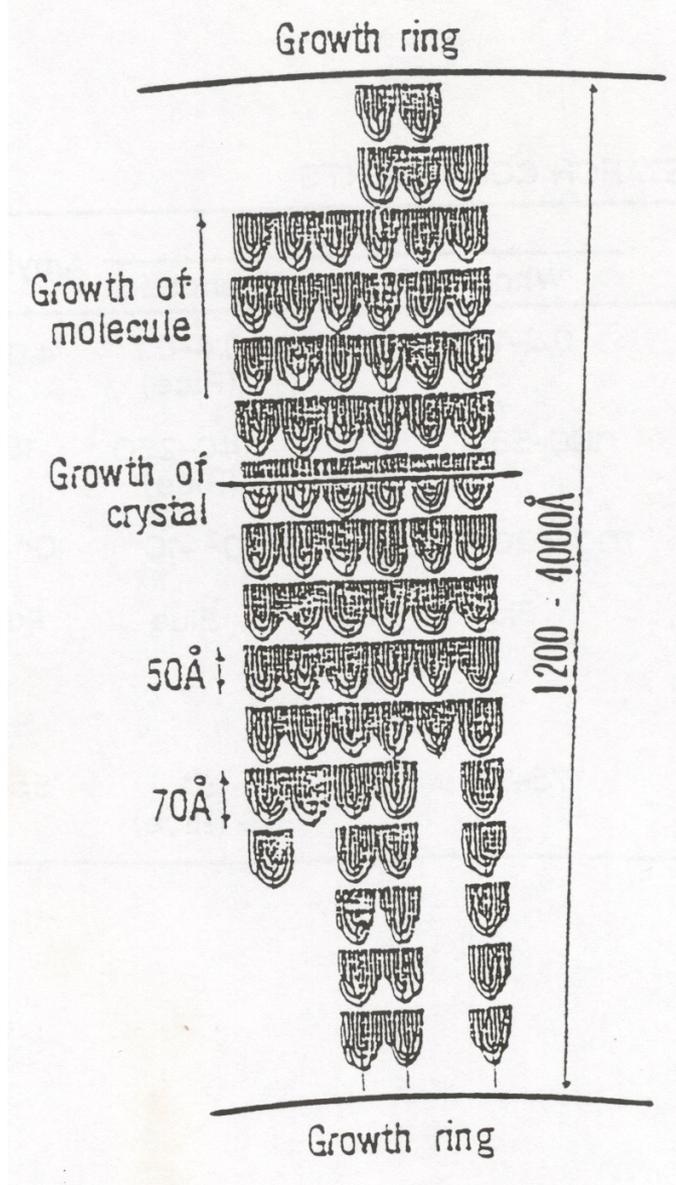
# Il granulo di amido



# Struttura cristallina dell' amilopectina

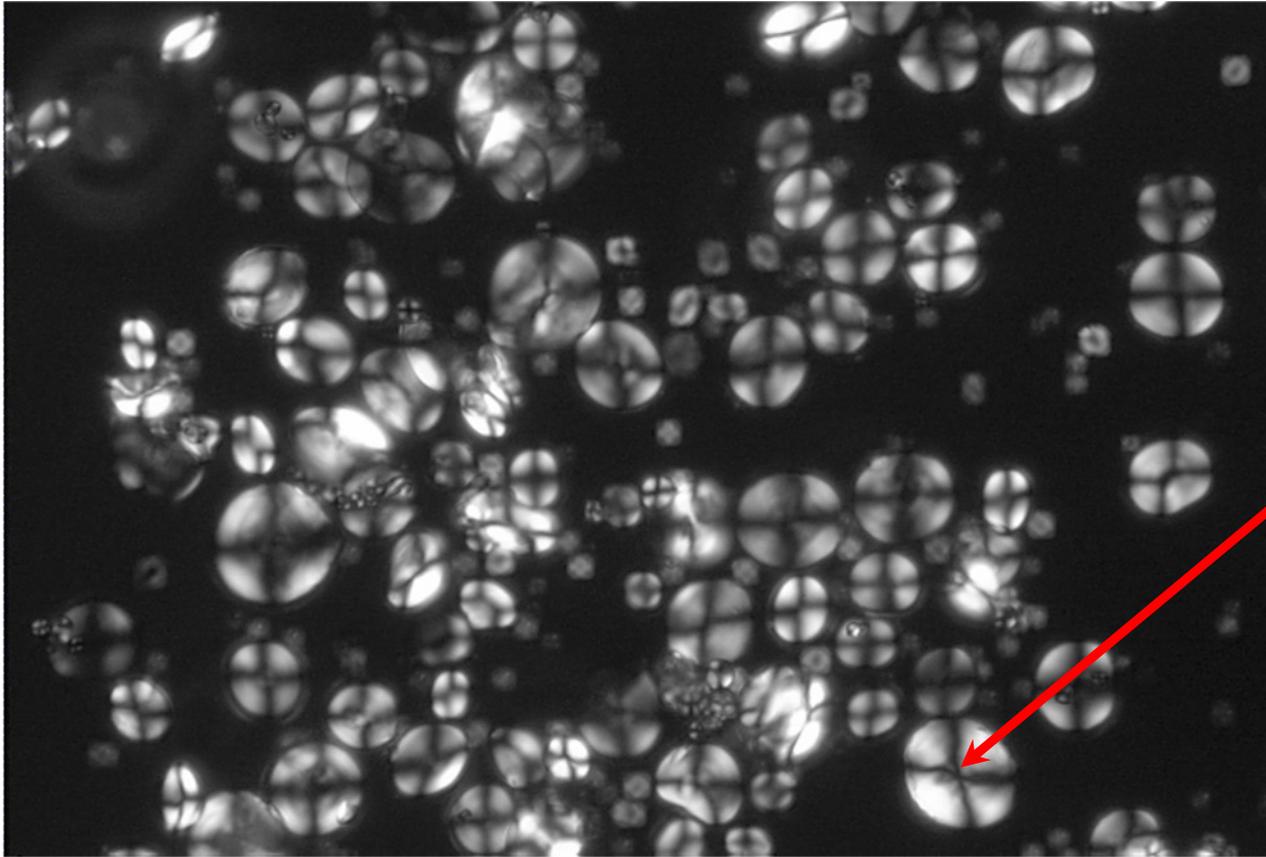


- Key:
-  Amylopectin helix
  -  Hybrid amylose/amylopectin helix
  -  V-amylose helix
  -  Free lipid
  -  Free amylose



... e del granulo d' amido

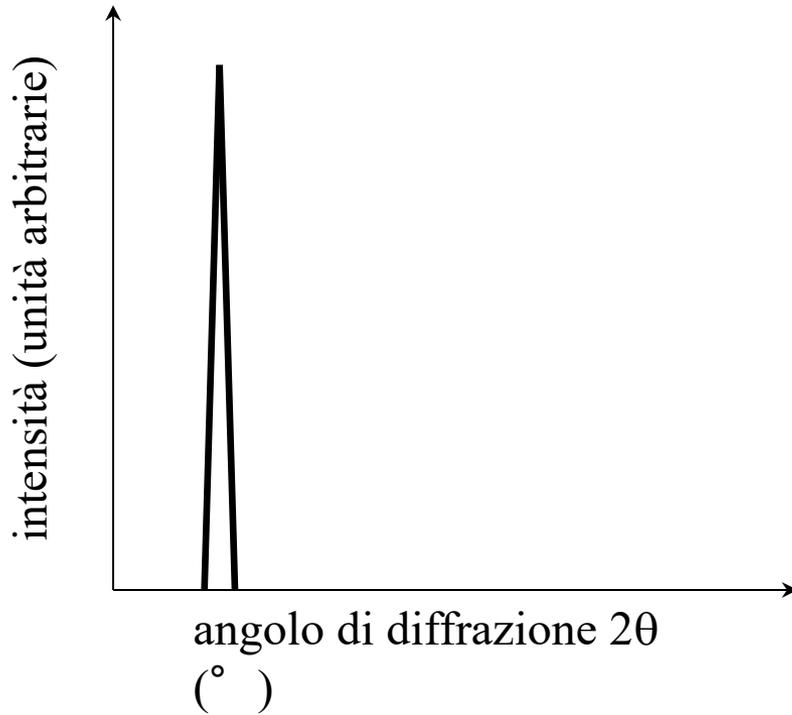
# Cristallinità dell' amido: diffrazione luce polarizzata



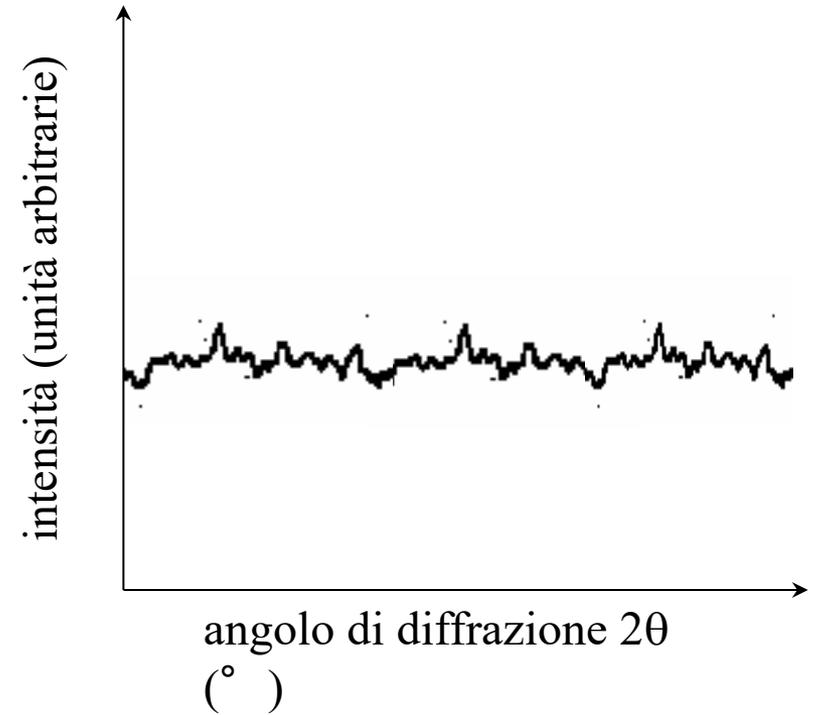
**croce di S. Andrea**

Fenomeno della birifrangenza

# Cristallinità: diffrazione ai raggi x

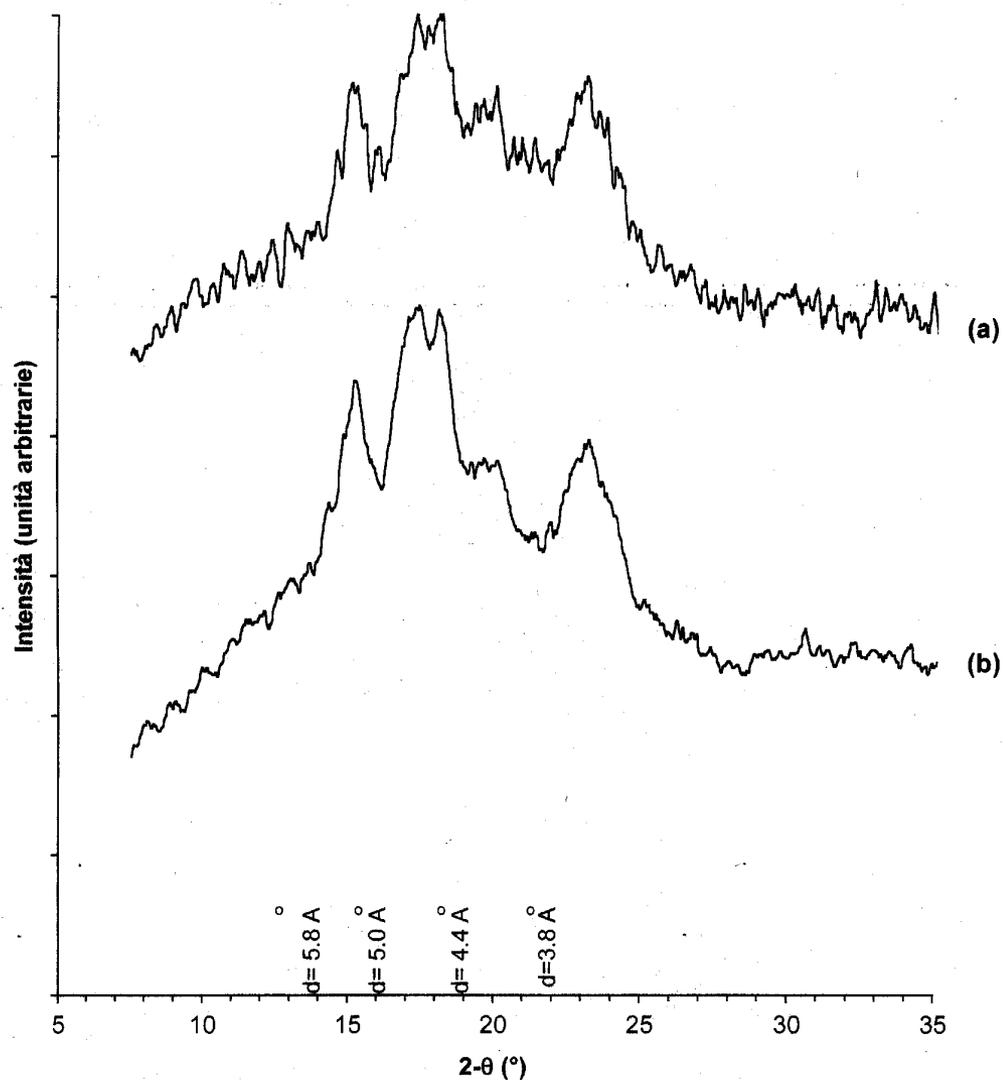


solido cristallino



solido amorfo

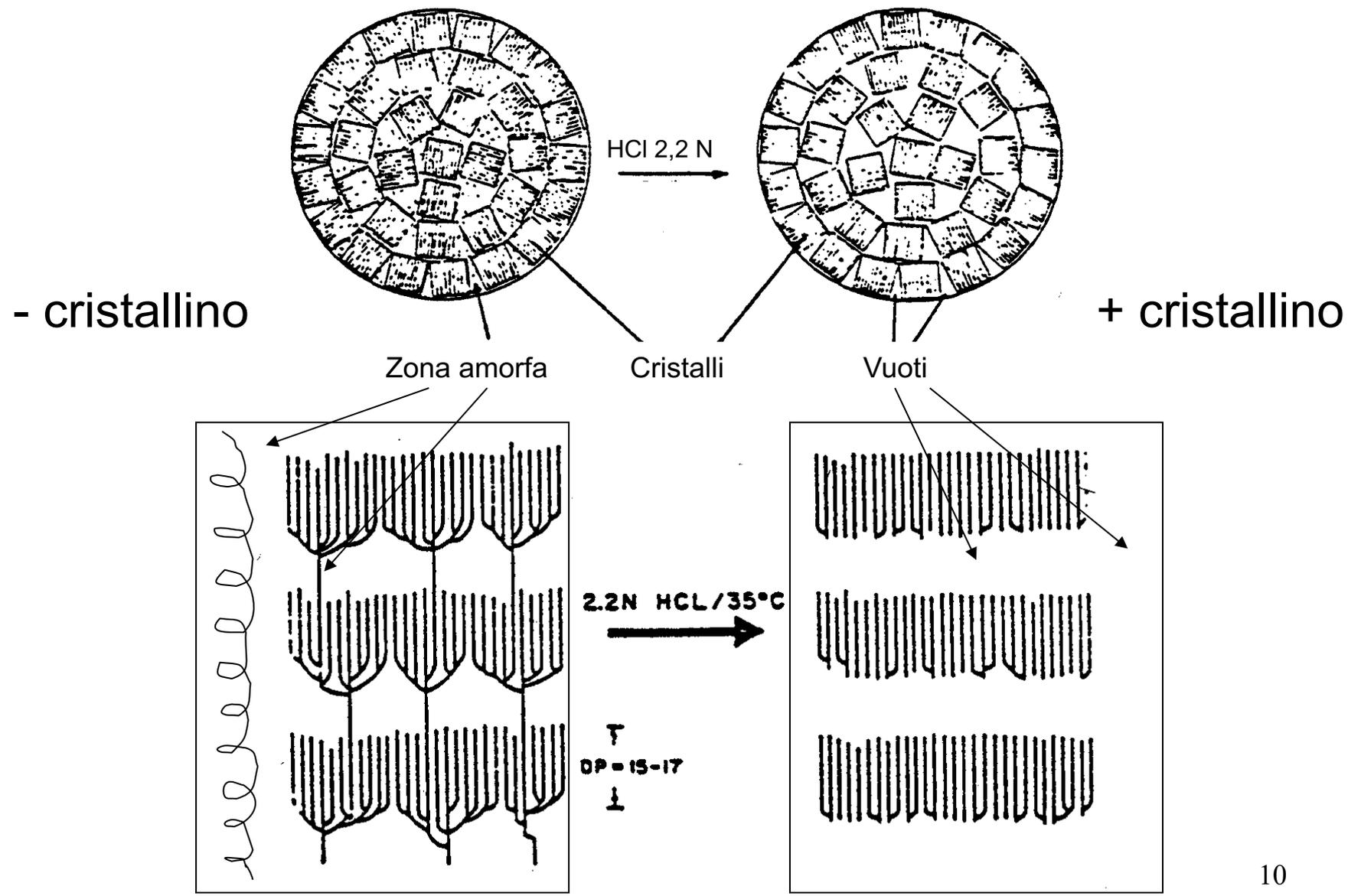
# Cristallinità di amido e farina



Farina di frumento

Amido di frumento

# Stabilità dell'amido all'attacco acido



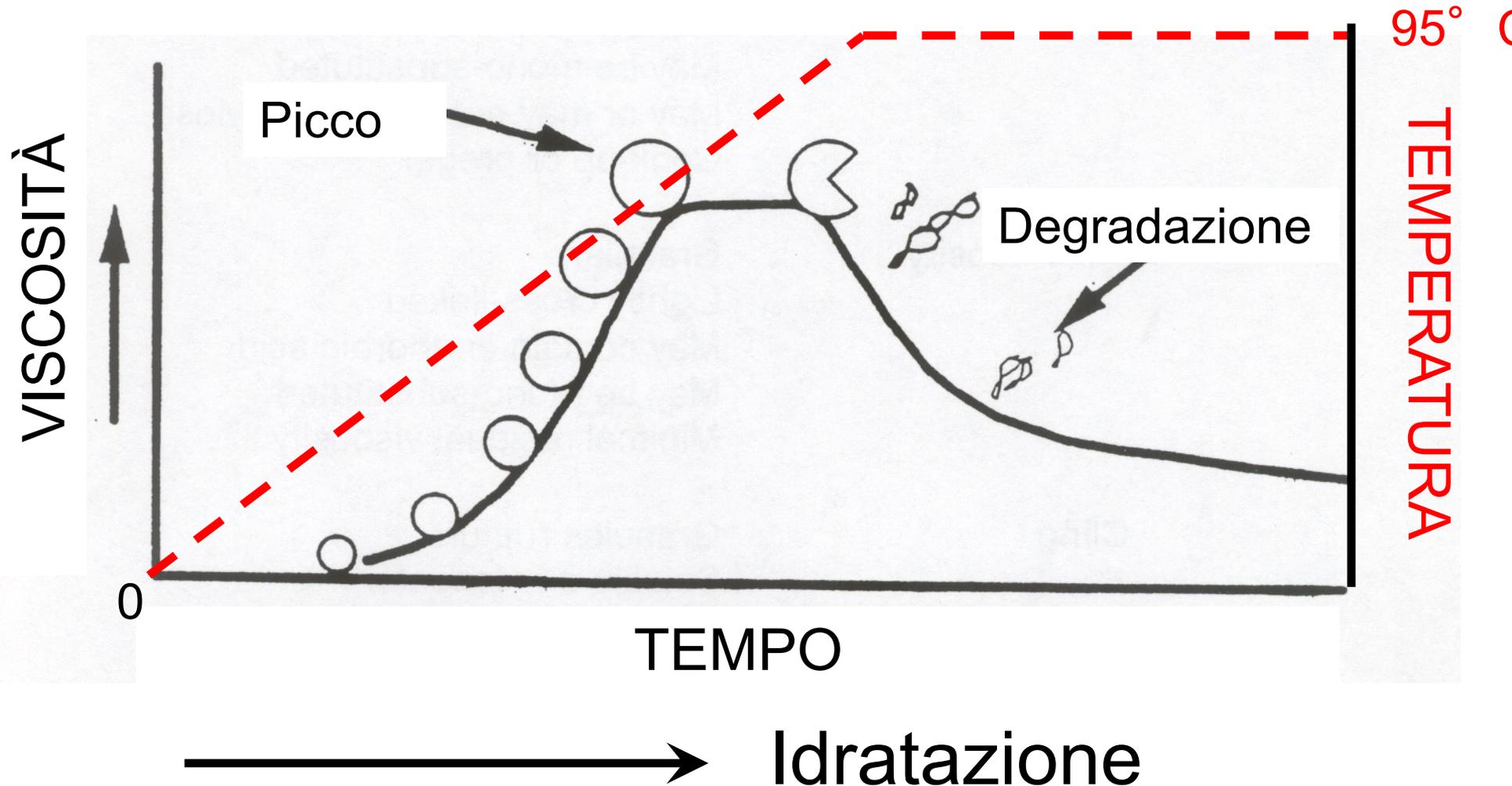
Per essere digerito l' amido richiede  
un processo di cottura

Cosa succede durante la cottura?

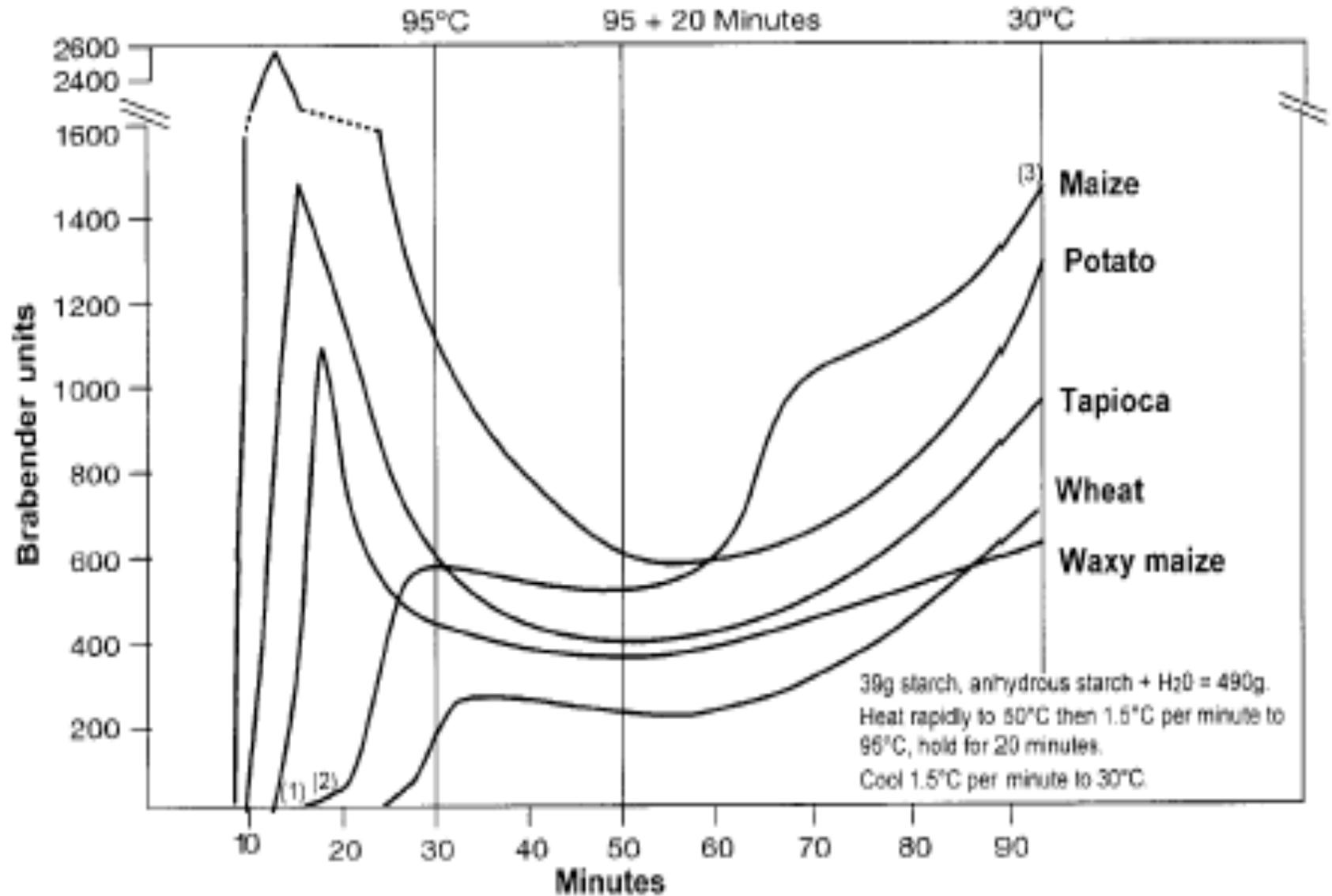
Il granulo di amido a seguito di riscaldamento in  
presenza di acqua:

- assorbe acqua oltre il 30% (limite a T ambiente)
- si rigonfia, aumentando la viscosità del sistema;
- perde la birifrangenza;
- i suoi componenti si solubilizzano;
- modifica la sua forma;
- forma un gel  $\longrightarrow$  GELATINIZZA

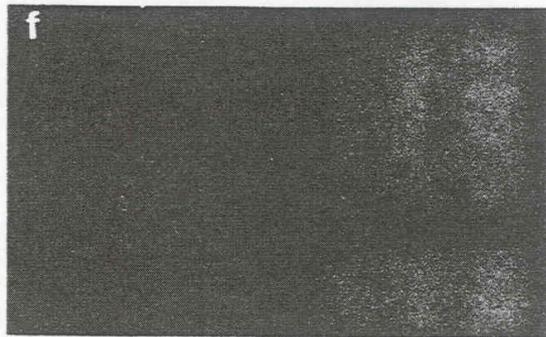
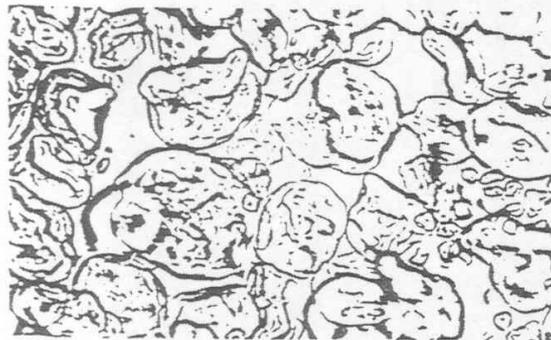
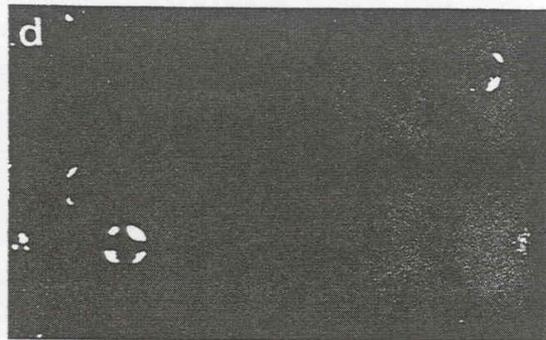
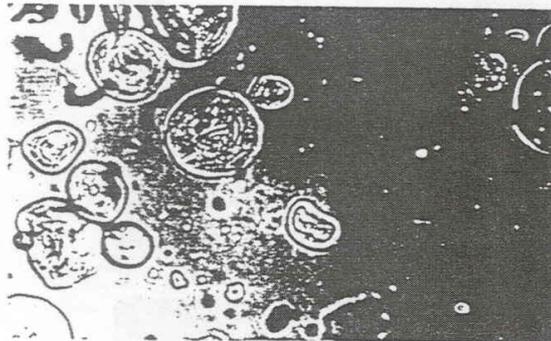
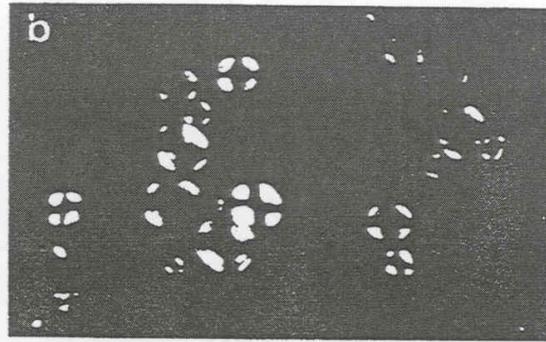
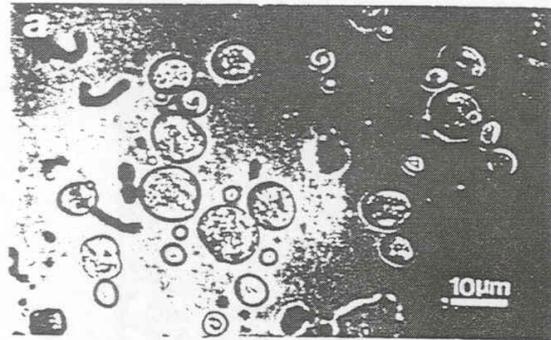
# Gelatinizzazione dell'amido



# Viscosità di diversi amidi



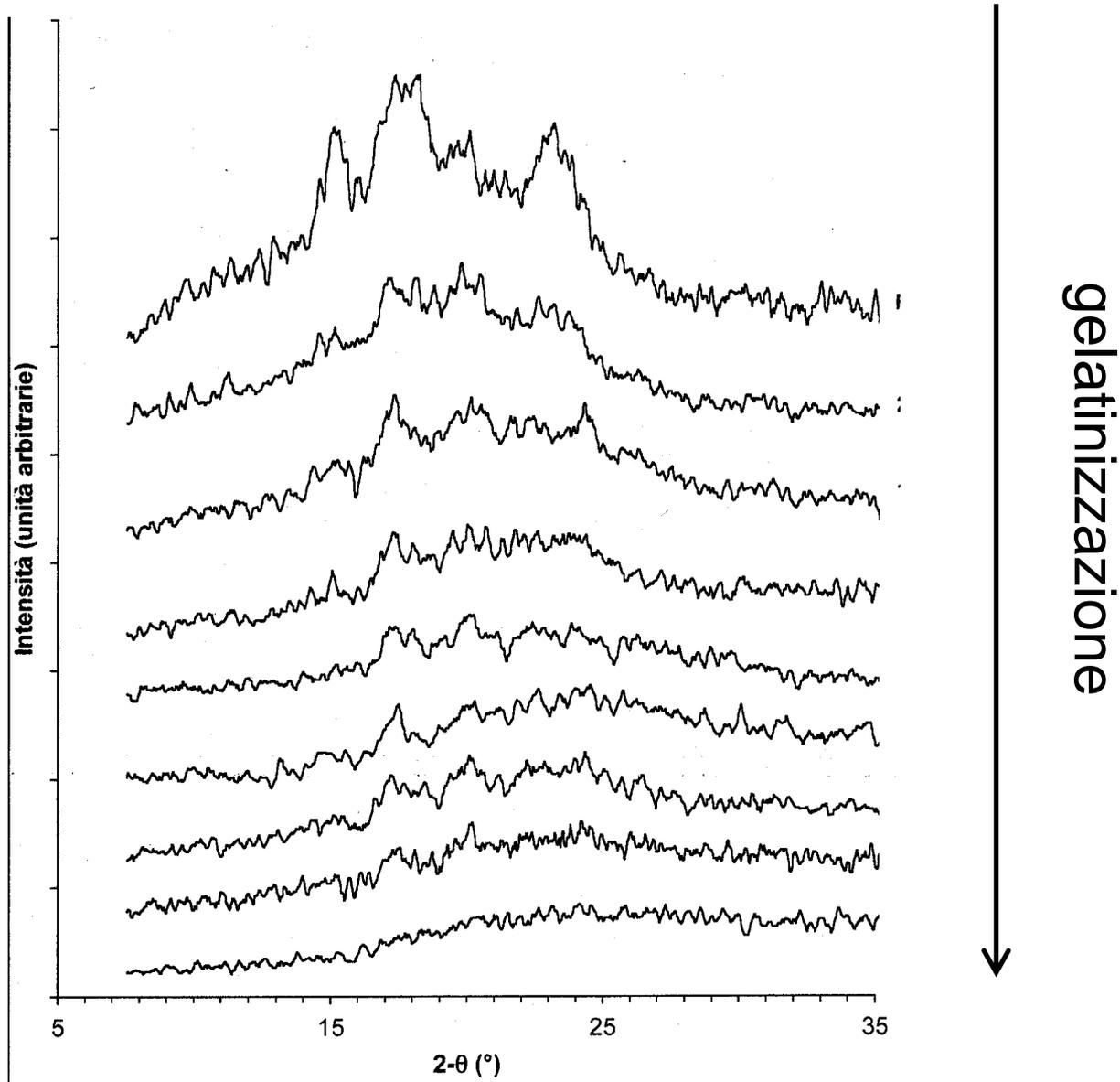
# Perdita di birifrangenza dell' amido



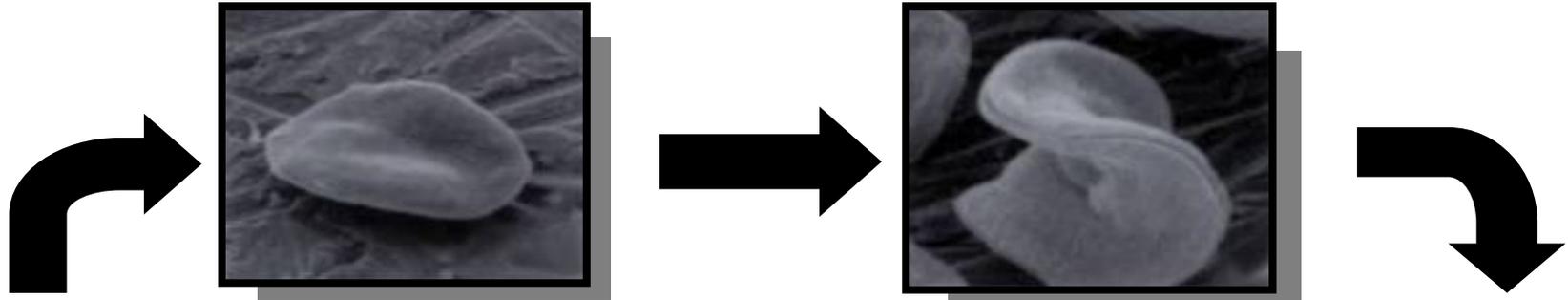
gelatinizzazione



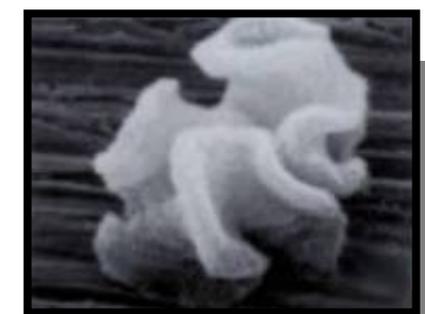
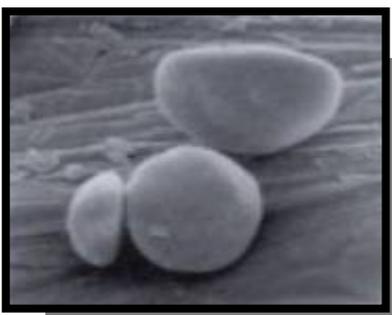
# Perdita di cristallinità dell' amido



# Modificazione strutturale dell' amido durante la gelatinizzazione



L' amido gelatinizzato perde la sua forma sferica e si evolve in un disco piano ripiegato su se stesso al fine di massimizzare il rapporto superficie/volume



# Cosa succede durante la gelatinizzazione

- L' aumento di temperatura induce un aumento di mobilità molecolare
- A seguito di ciò l' acqua penetra nel granulo andando a formare legami a ponte di idrogeno con amilosio e amilopectina
- L' amilosio ad alta temperatura diventa solubile in acqua ed esce dal granulo
- L' amilopectina ingloba acqua e si rigonfia, quindi rimane in sospensione nel mezzo acquoso

# Da solido cristallino a gel

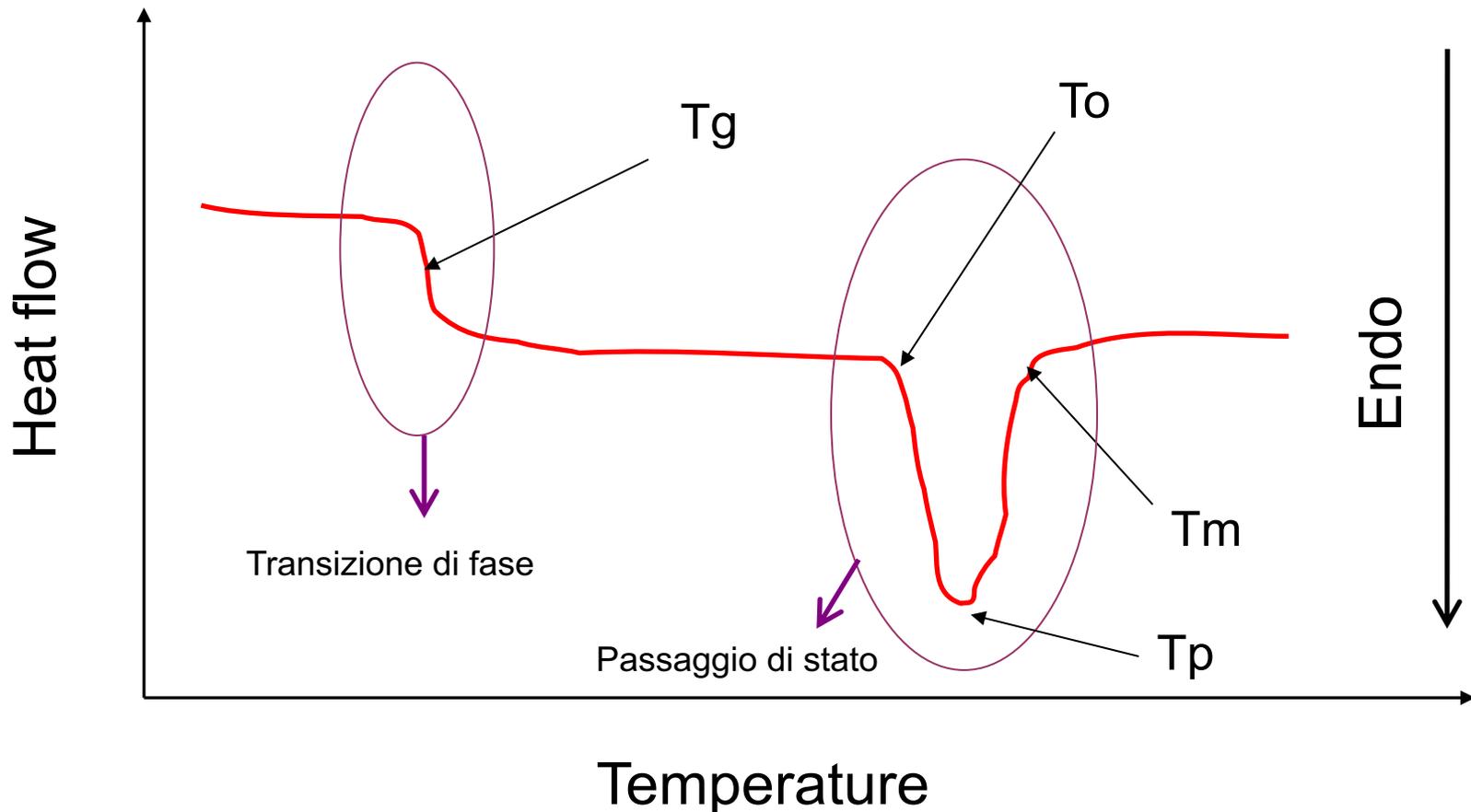
- La gelatinizzazione è essenzialmente un passaggio di stato dell' amido dallo stato solido cristallino allo stato liquido (gel)
- Come tutti i passaggi di stato, la gelatinizzazione per avvenire richiede energia sotto forma di calore
- Durante il passaggio si assiste ad un assorbimento di calore non accompagnato da un aumento di temperatura (calore latente)
- La temperatura a cui avviene il passaggio di stato viene definita temperatura di gelatinizzazione o meglio temperatura di fusione ( $T_p$  o  $T_m$ ) dell' amilopectina
- Più alta è la concentrazione di acqua, più bassa è la  $T_m$ <sup>8</sup>

# L' amido non è perfettamente cristallino

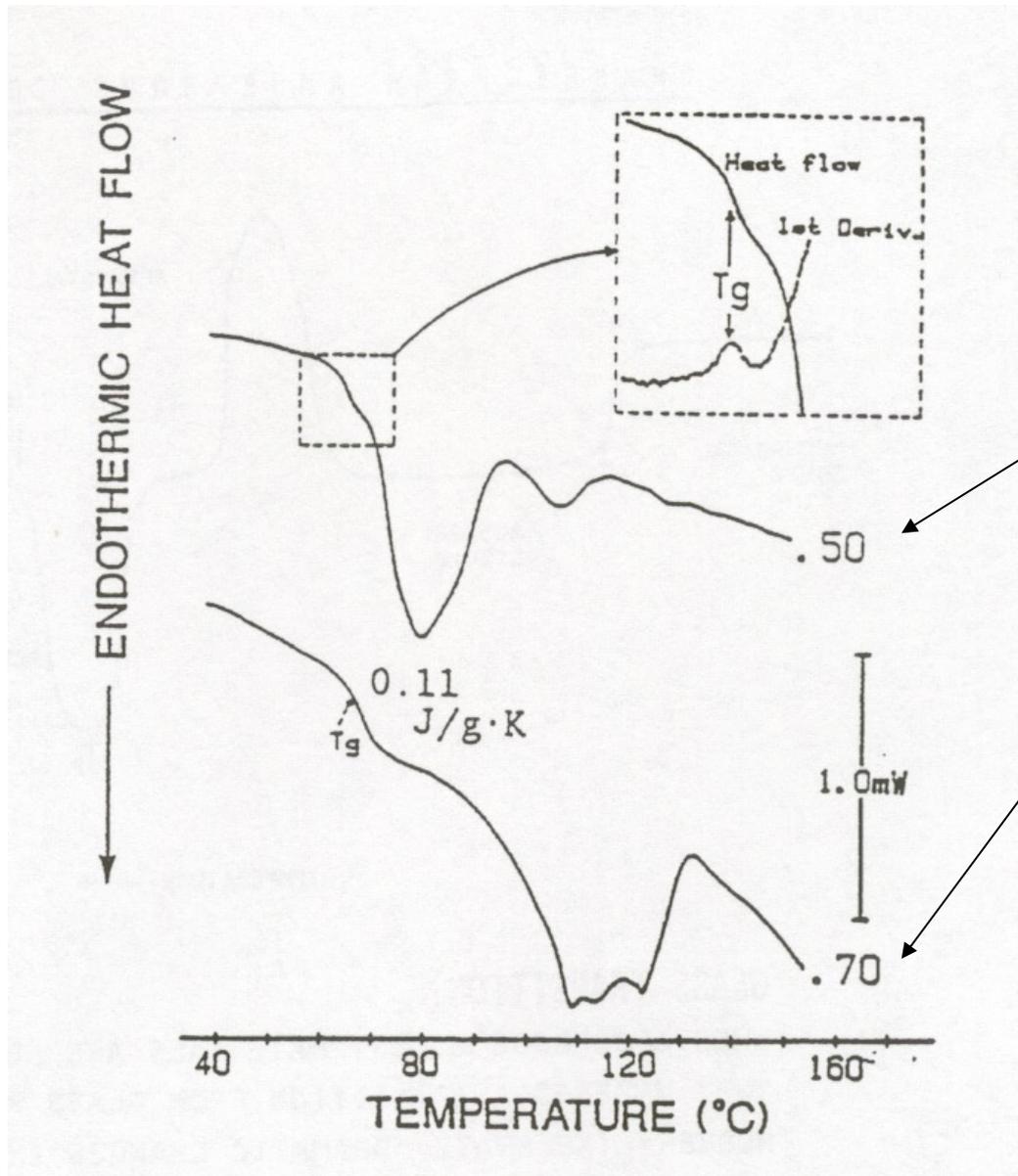
- L' amiloso si trova in uno stato solido amorfo (vetroso)
- All' aumentare della temperatura un solido vetroso se raggiunge la sua temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) subisce una transizione di fase passando nello stato plastico
- La presenza di acqua favorisce la transizione da stato vetroso a stato plastico, l' acqua è quindi un plasticizzante
- Più alta è la concentrazione di acqua, più bassa è la  $T_g$

# Calorimetria differenziale a scansione

- Permette di evidenziare i passaggi di stato e le transizioni di fase
- Misura il flusso di calore nel tempo a T variabile o costante

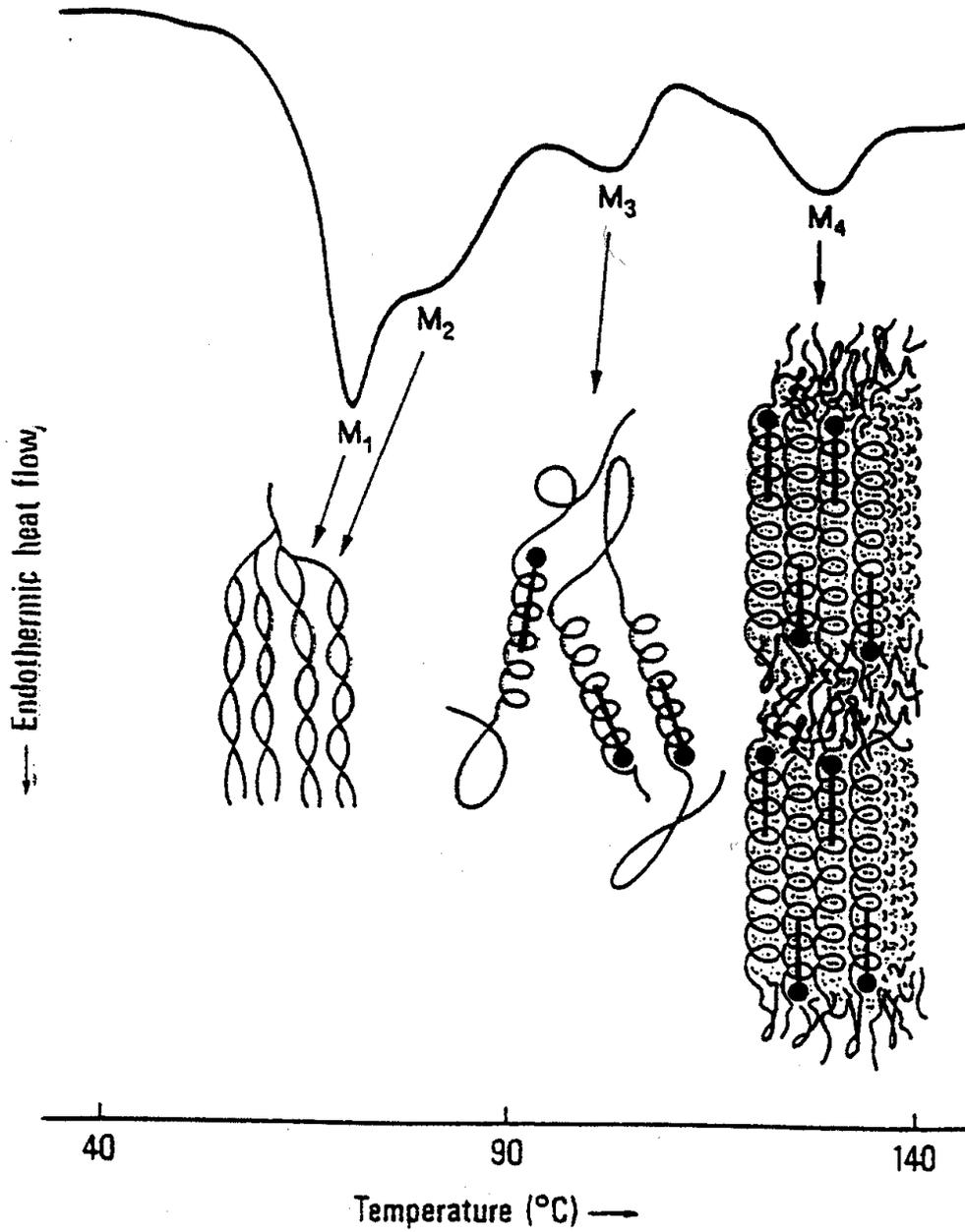


# Termogrammi del sistema amido-acqua



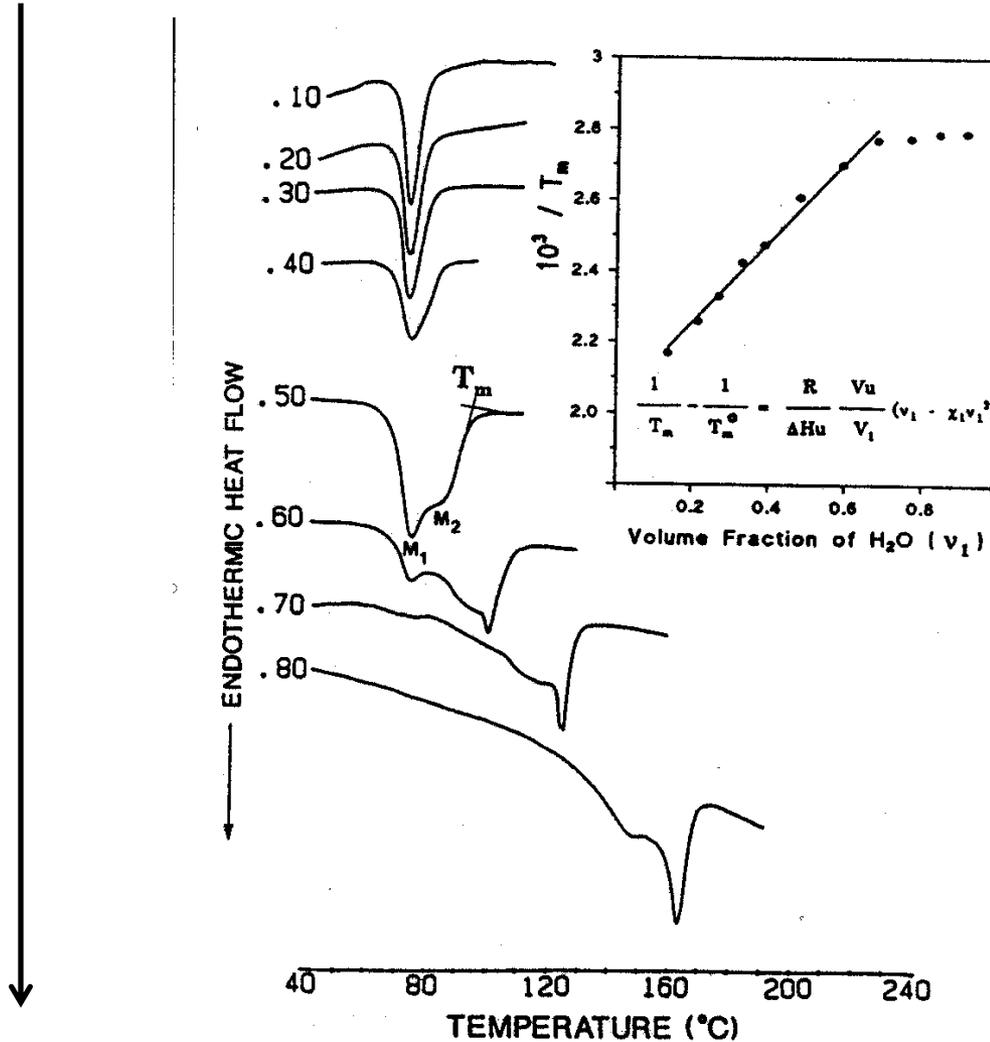
Frazione molare dell' amido

# I picchi di fusione

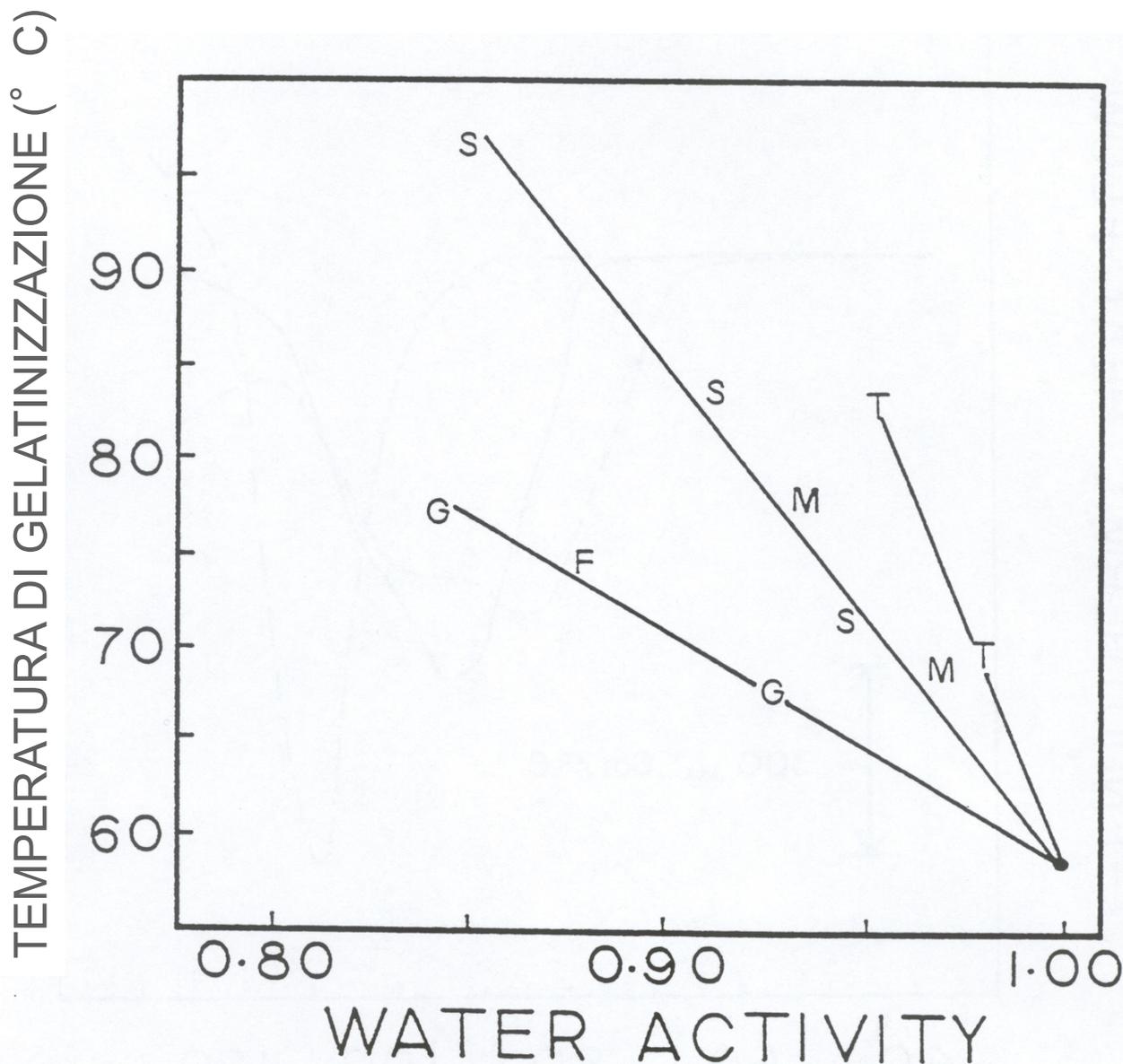


# Effetto della limitata disponibilità di acqua

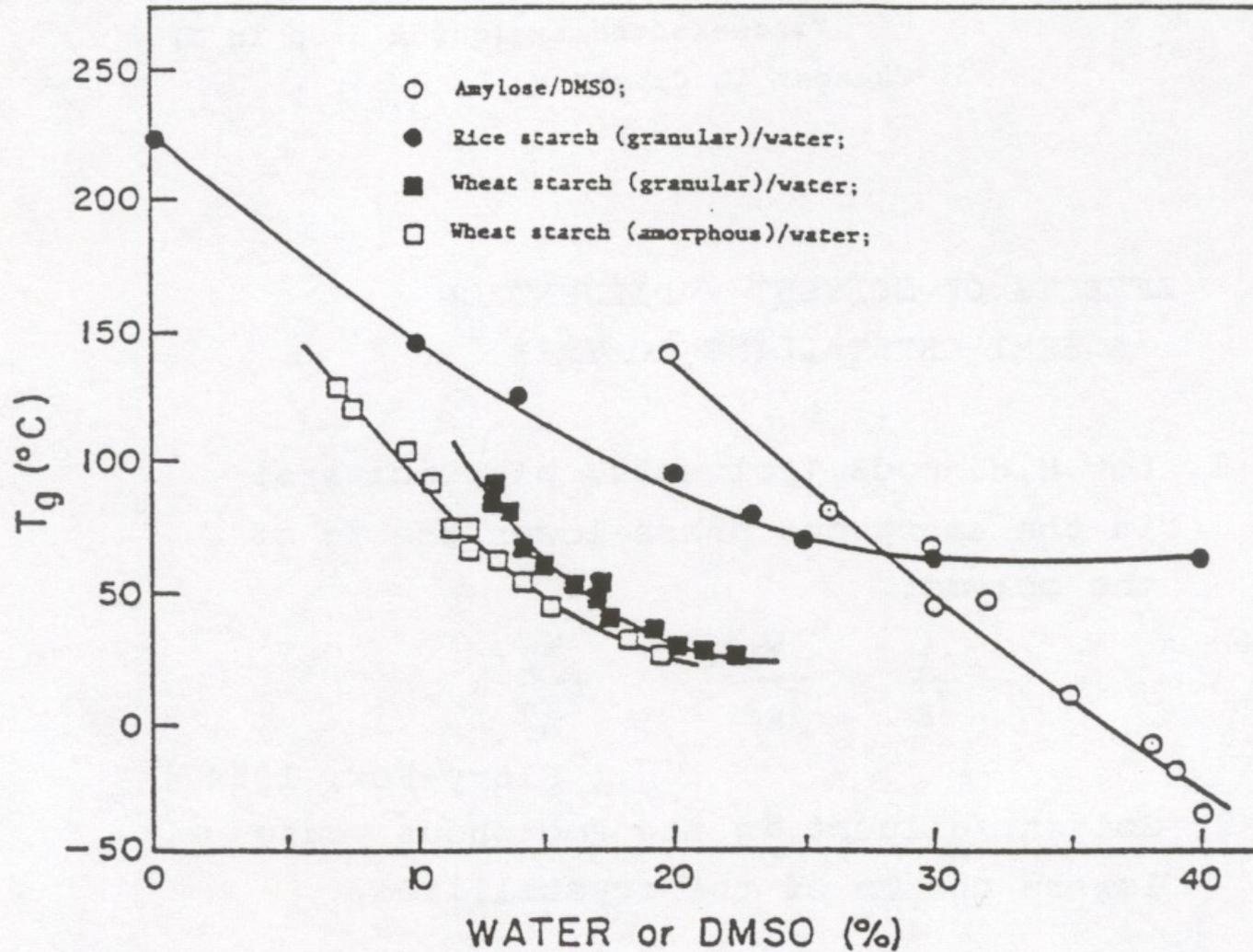
Frazione volumetrica di amido



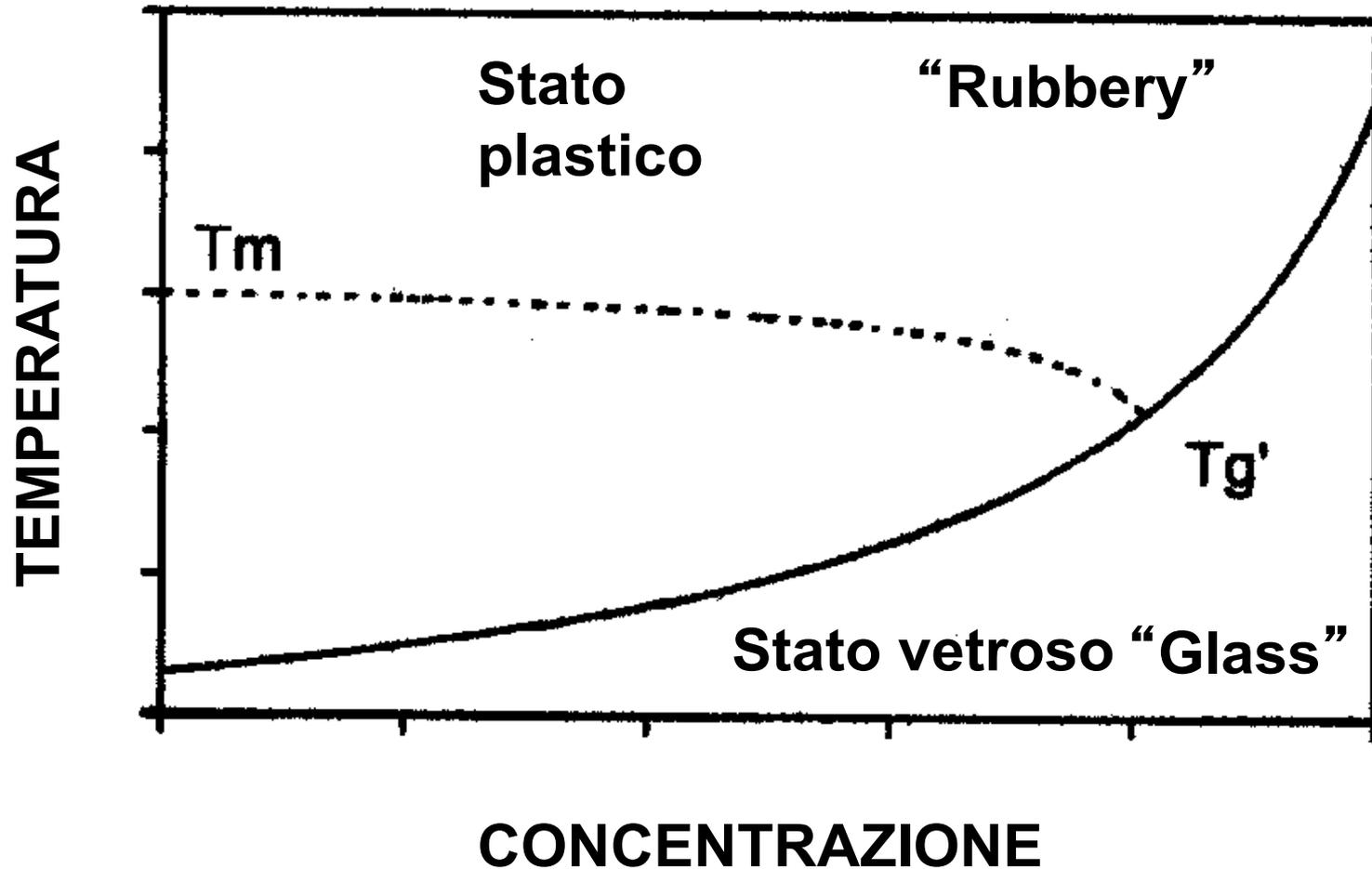
# T<sub>m</sub> dipende dalla disponibilità di acqua



# La Tg dipende dalla disponibilità di acqua



# Mappa di stabilità di un alimento

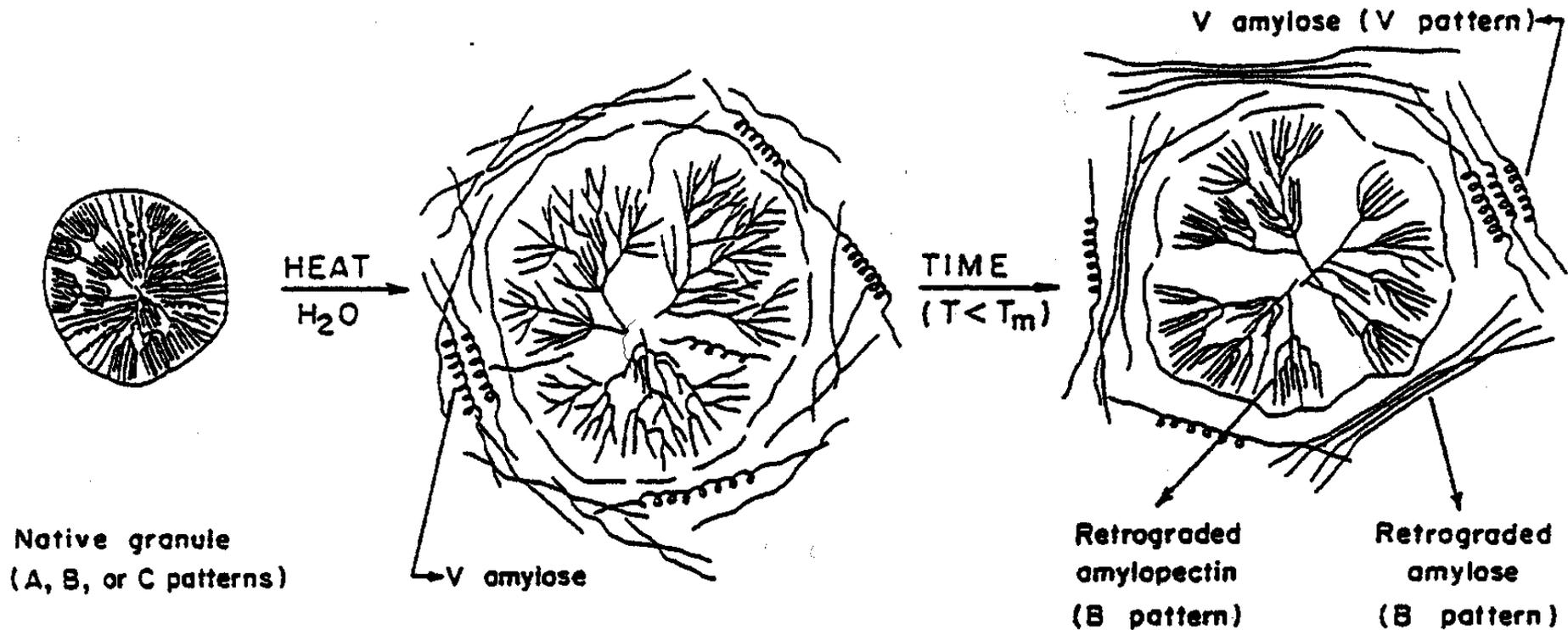


# Raffreddamento dell' amido gelatinizzato

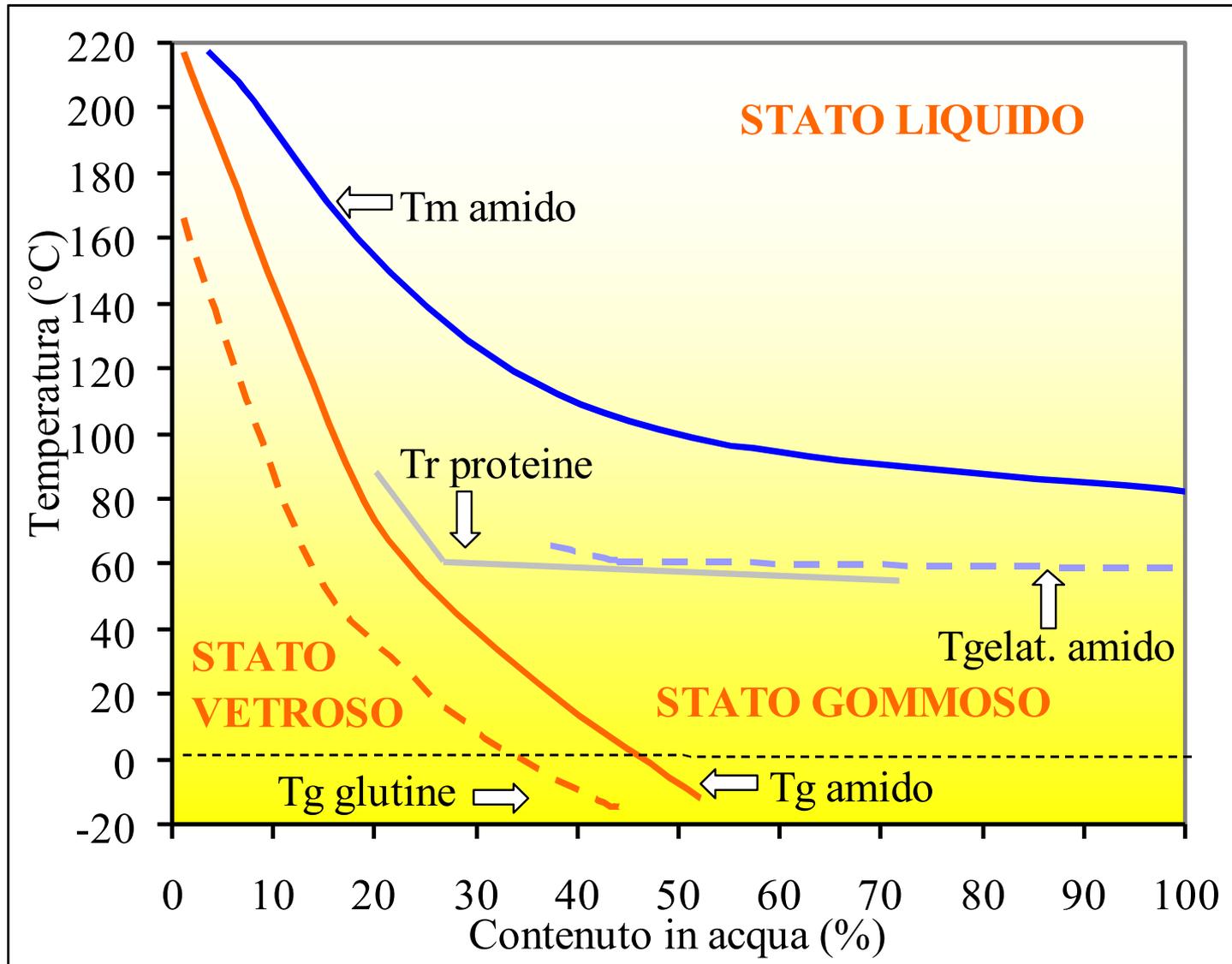
- Amilosio insolubile a temperatura ambiente
- Tende a formare complessi amilosio – amilosio con esclusione di molecole di acqua
- Concentrazione dell' amilosio
- Precipitazione dell' amilosio
- Amilosio precipita su amilopectina (sospensione)

## Retrogradazione amido

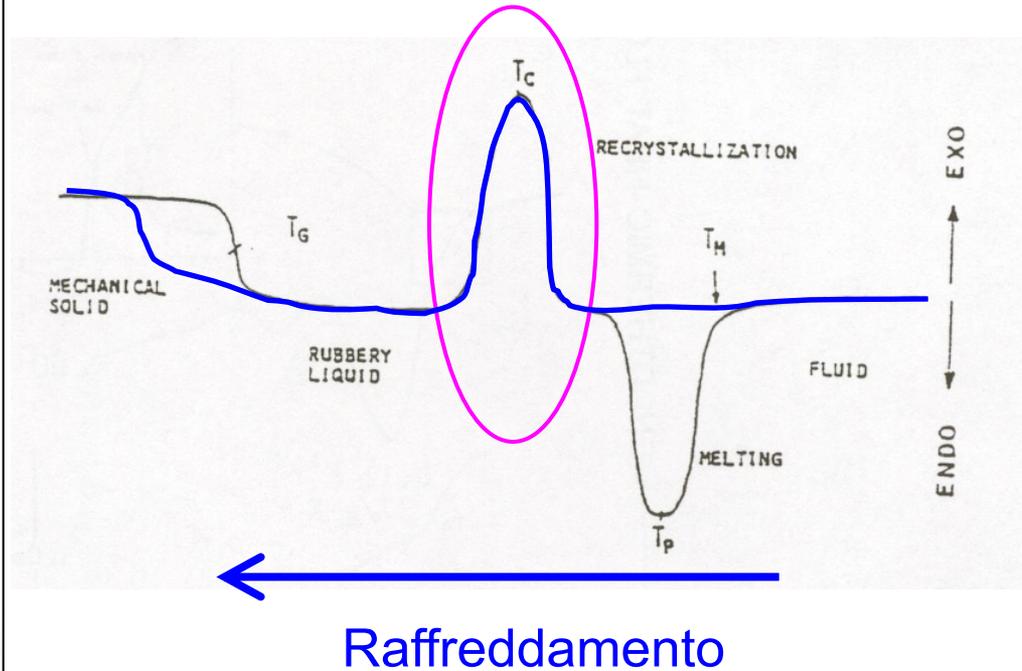
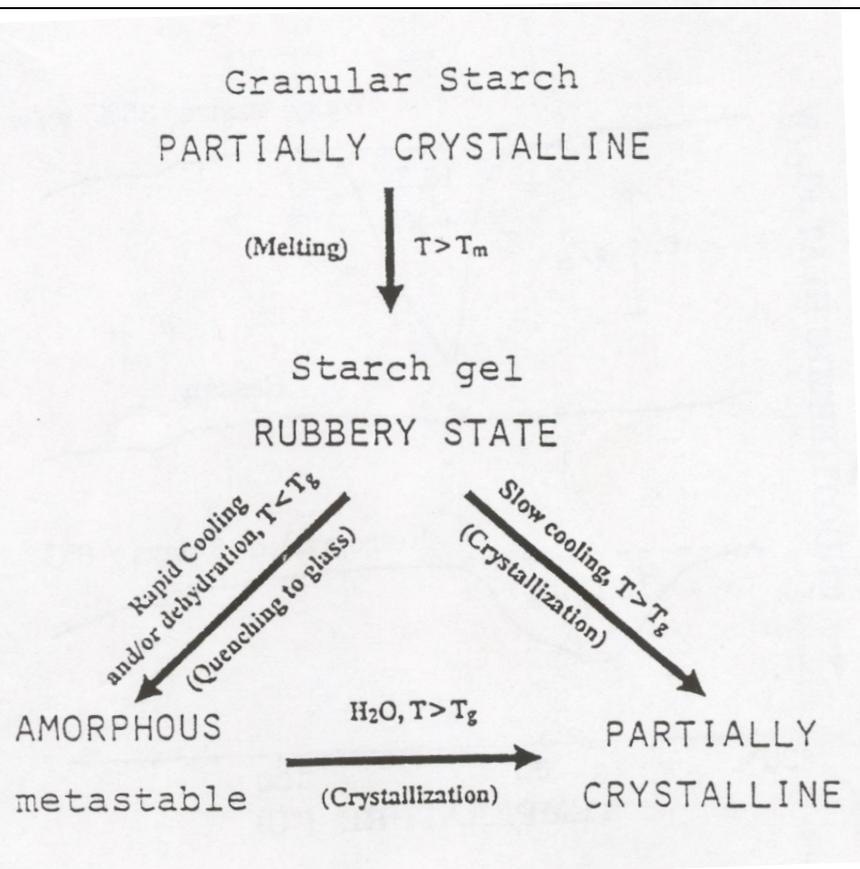
# Retrogradazione dell' amido



# Mappa di stabilità dell'amido



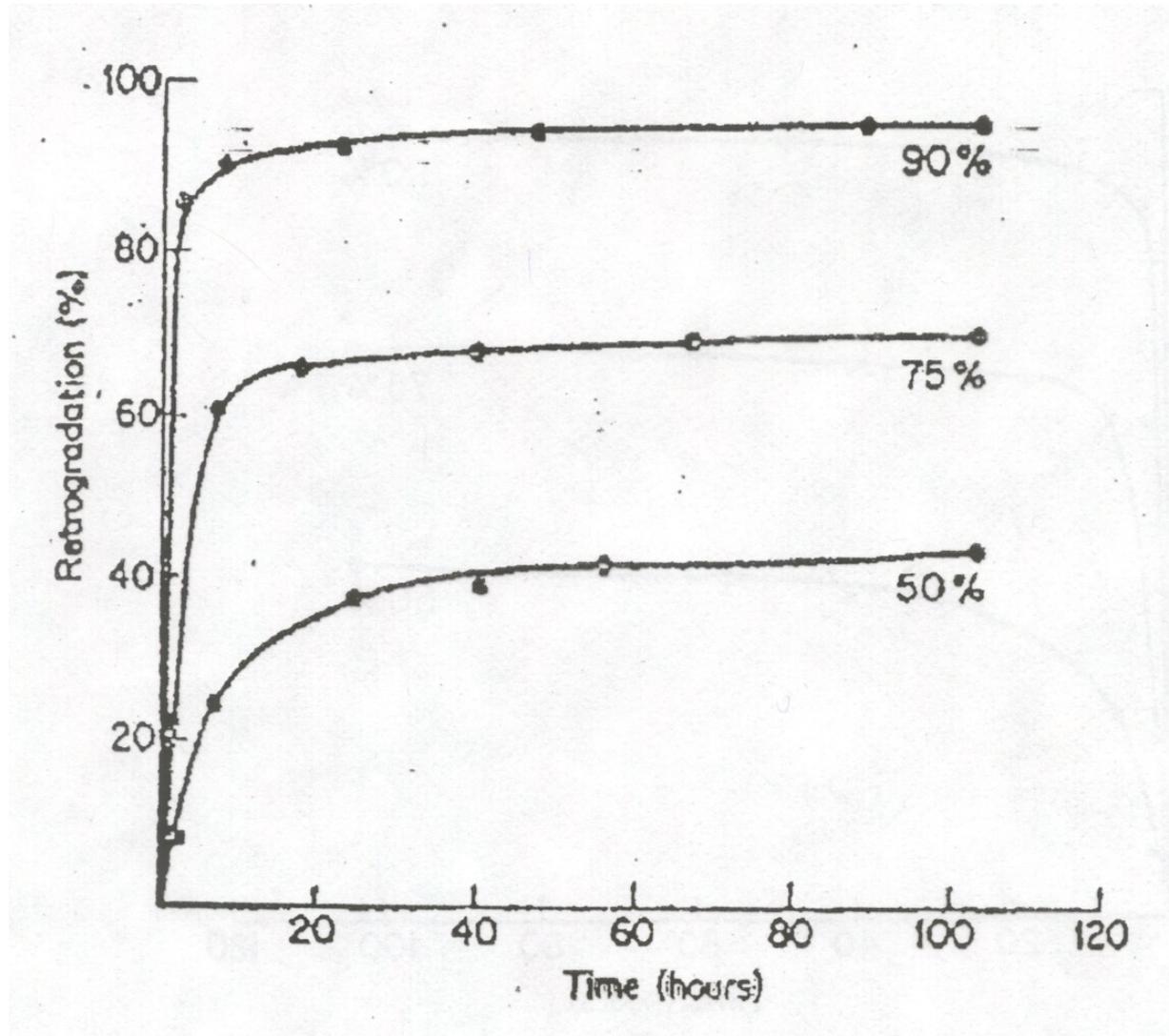
# Stabilità dell' amido



# Retrogradazione dell' amido

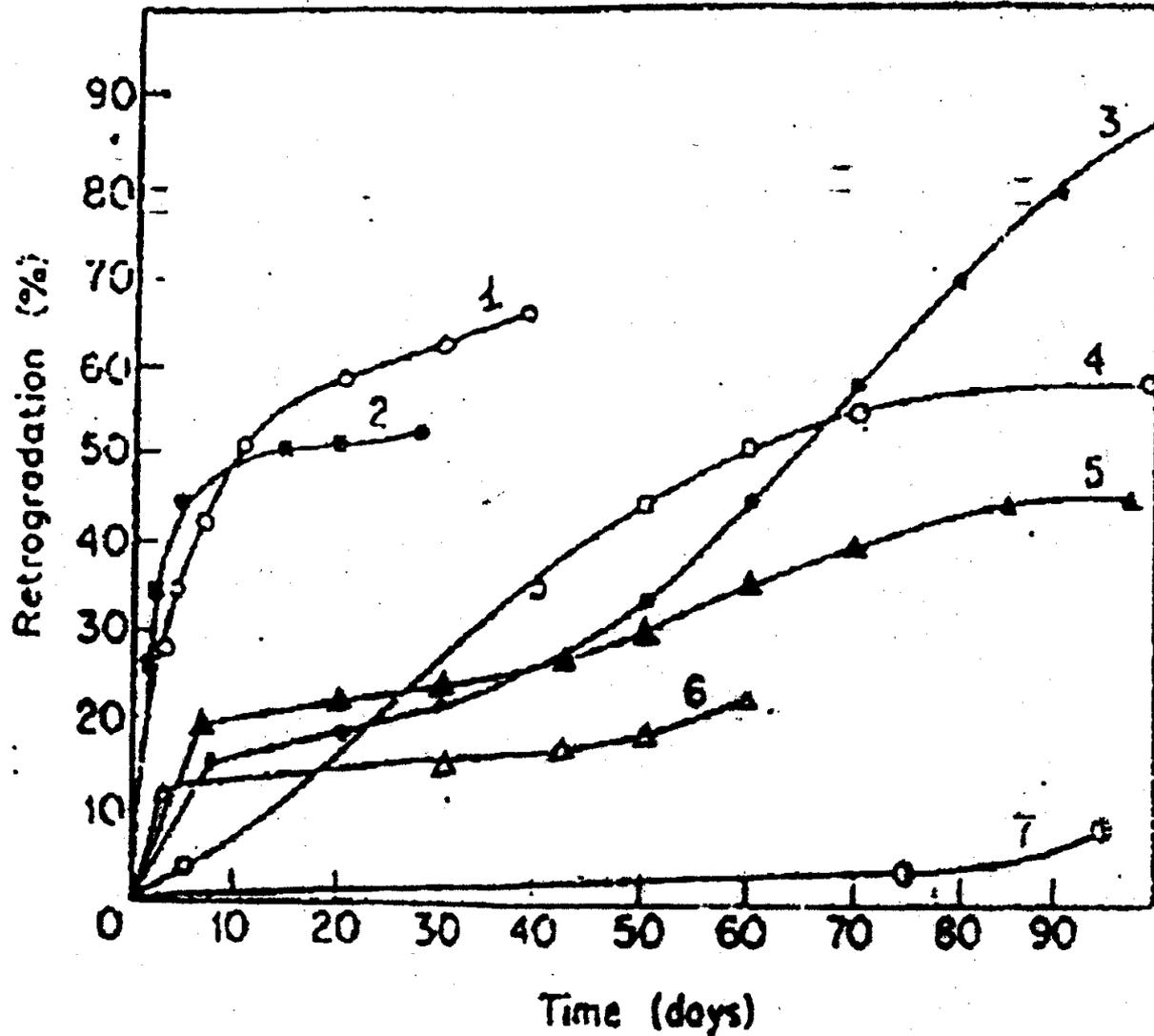
- La retrogradazione è una ricristallizzazione ed è una reversione del processo di gelatinizzazione.
- La temperatura di cristallizzazione si trova tra la  $T_m$  e la  $T_g$ .
- Maggiore è la differenza tra  $T_m$  e  $T_g$  maggiore è la velocità di retrogradazione  $\Delta T =$  differenza di potenziale.
- La temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) dell' amido amorfo (gelatinizzato) è minore di quella dell' amido cristallino.

# Retrogradazione dell' amido



amilosio

# Retrogradazione di amidi di diverse specie botaniche



# Fattori che influenzano la retrogradazione

- Composizione dell' amido
- Dimensioni del granulo di amido
- Disponibilità di acqua (molecole igroscopiche sequestrano l' acqua, andando ad alzare la Tg, e rallentano la retrogradazione)
- Presenza di lipidi (formano complessi con amilosio)

# Valutazione della temperatura di gelatinizzazione

- Tramite analisi DSC
  - stima della temperatura iniziale di gelatinizzazione (onset temperature  $T_o$ )
  - stima della  $T_g$
  - stima della temperatura del picco endotermico ( $T_p$ )\*
  - stima della temperatura finale del picco endotermico ( $T_m$ )\*

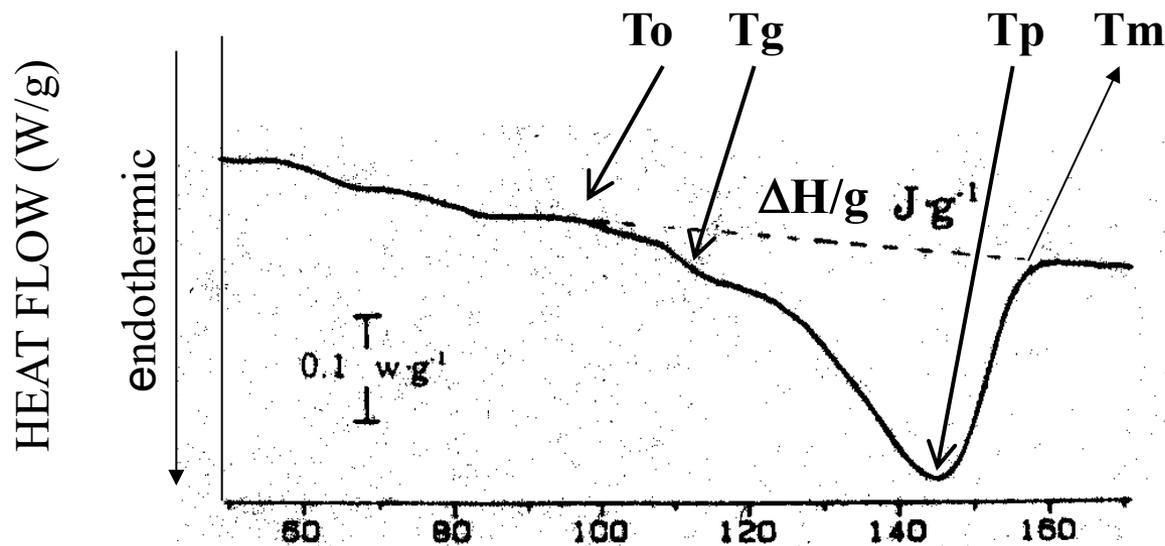
\*In alcune fonti la sigla  $T_m$  viene utilizzata per indicare la temperatura del picco ( $T_p$ )

# DSC (calorimetria differenziale a scansione)

Misura il flusso di calore attraverso un corpo nel tempo.

Può lavorare a T costante o a T variabile.

Un picco (endo o eso termico) indica un cambiamento di stato.



# Valutazione della temperatura di gelatinizzazione tramite viscoamilografo

- Analisi viscoamilografica
  - stima della temperatura iniziale di aumento della viscosità (pasting temperature)
  - viscosità massima e temperatura del picco
  - stima della viscosità a 95° C
  - stima della viscosità dopo 30 min a 95° C
  - stima della viscosità dopo raffreddamento

# Viscoamilogramma

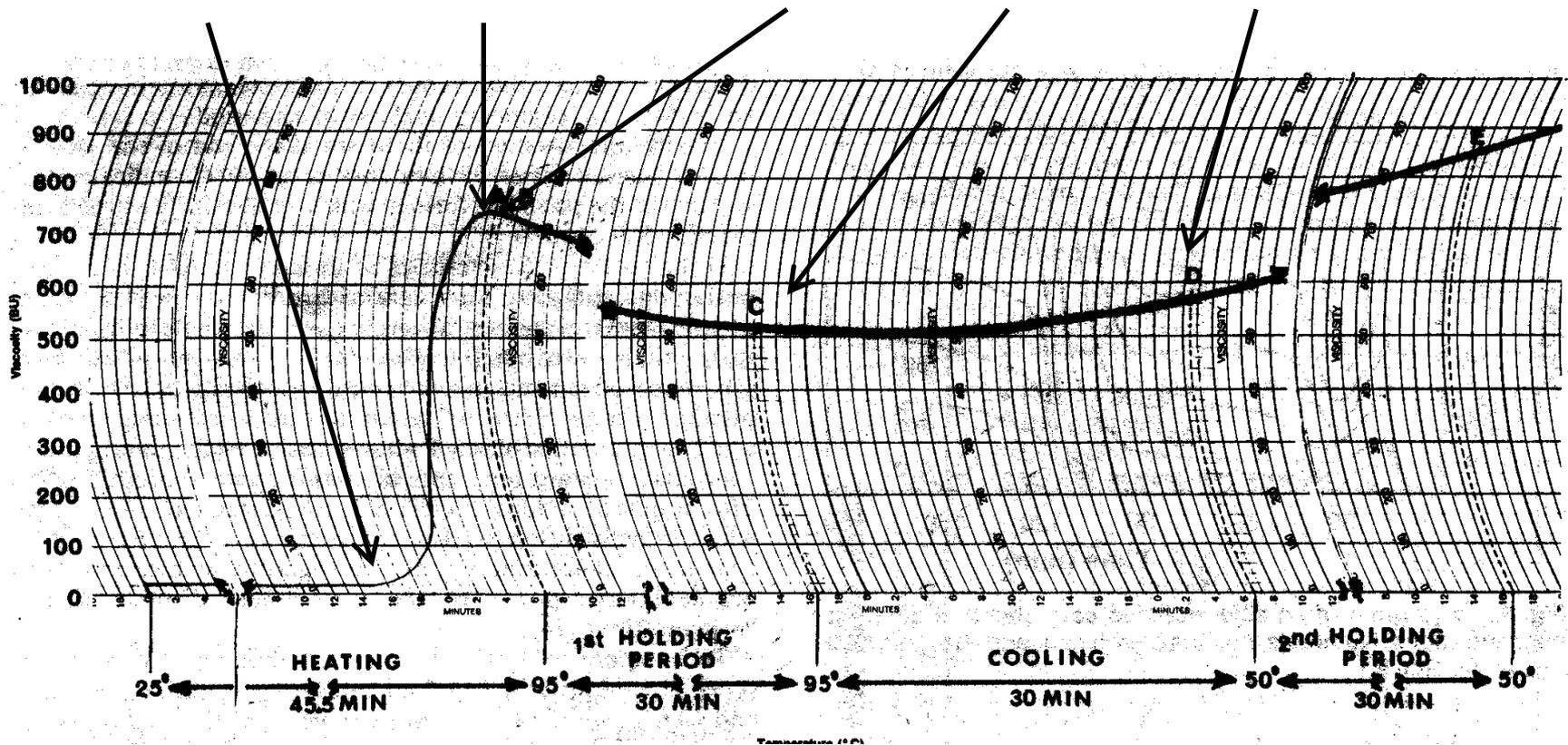
Pasting  
temperature

Peak viscosity,  
temperature

Viscosity at  
95° C

Viscosity after  
30 min at 95° C

Viscosity after  
cooling



# Valutazione della temperatura di gelatinizzazione tramite viscoamilografo

La temperatura di “pasting” va distinta dalla temperatura iniziale di gelatinizzazione perché viene registrata solo quando si è sviluppata una viscosità sufficientemente alta da essere registrata dallo strumento.

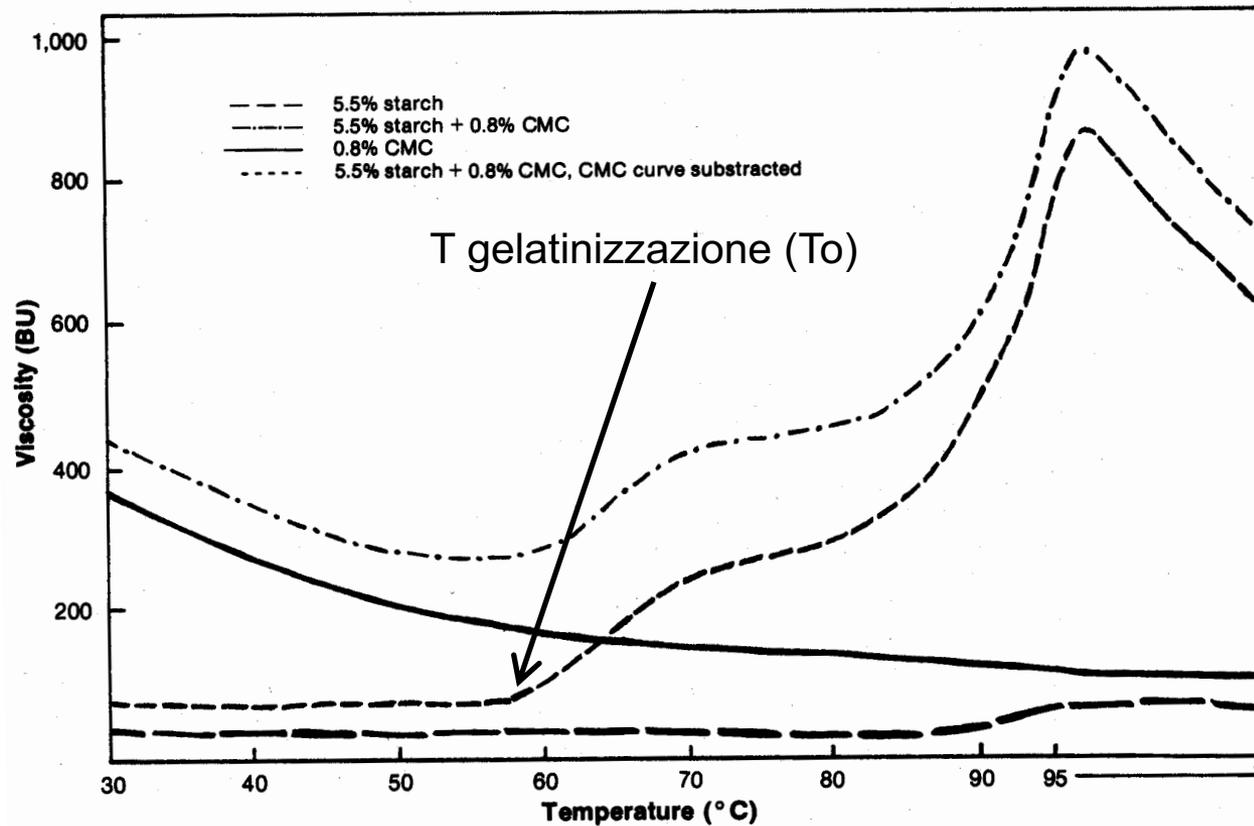
La pasting temperature risulta sempre più alta rispetto alla reale temperatura di gelatinizzazione (misurata con DSC).

La pasting temperature è anche influenzata dalla concentrazione della soluzione.

Per ovviare questi inconvenienti ed aumentare la sensibilità dello strumento al rigonfiamento dell'amido si può aggiungere ad una soluzione di amido diluita basse concentrazioni di agenti gelificanti CMC (carbossimetilcellulosa) o HMC (idrossimetilcellulosa).

Il rigonfiamento dell'amido in presenza di queste sostanze è più marcato che in acqua pura e permette di rilevare cambiamenti di viscosità nei primi stadi di gelatinizzazione portando la pasting temperature ad avvicinarsi alla  $T_0$  valutata tramite DSC.

# Valutazione T gelatinizzazione con viscoamilografo



# Valutazione del grado gel o grado di gelatinizzazione

- Grado gel =  $\frac{\textit{amido.gelatinizzato}}{\textit{amido.gelatinizzabile}} \times 100$
- Amido gelatinizzato nel campione:
  - analisi chimica
  - analisi enzimatica
  - analisi calorimetrica (DSC)
  - analisi diffrazione raggi X
  - analisi microscopica (perdita di birifrangenza)
- Amido gelatinizzabile: amido gelatinizzato dopo completa cottura del campione in eccesso di acqua (es. sospensione al 1% di amido bollita per 3 min e autoclavata per 1 ora a 135° C)

# Analisi chimica

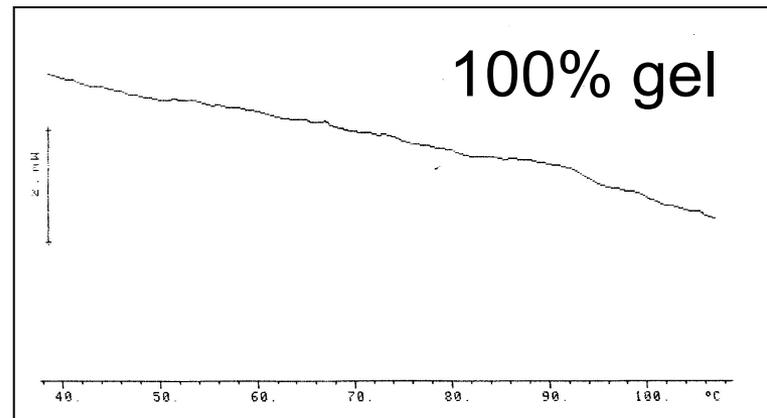
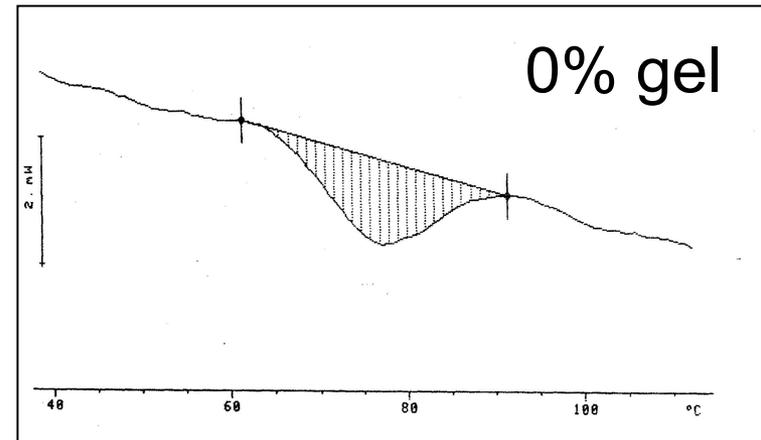
- Sfutta la colorazione blu di complessi amilosio-iodio e viene condotta attraverso la valutazione dell'assorbanza a 600nm di una sospensione del campione in acqua con o senza aggiunta di una miscela di KI e iodio.
- Si basa sulla misura dell'amilosio solubile in soluzione acquosa neutra.
- L'amilosio intrappolato nella matrice cristallina nel granulo non è in grado di reagire con lo iodio, una volta che la cristallinità del granulo viene persa, l'amilosio diventa accessibile per la soluzione iodata che ne determina la colorazione.

# Analisi enzimatica

- Misura del glucosio idrolizzato dalla glucoamilasi a 40° C in 30 min.
- Attività specifica della glucoamilasi 28.4  $\mu\text{mol}$  glucosio/min/mg proteina (a pH 4,5 e 40° C).
- La misura del glucosio viene condotta attraverso reazione con *o*-toludina.
- La misura del glucosio può essere condotta anche utilizzando altre metodiche.

# Analisi calorimetrica (DSC)

- Misura dell'entalpia di gelatinizzazione (area sottesa al picco calorimetrico di gelatinizzazione) di una soluzione diluita del campione.
- Area massima: campione non gelatinizzato.
- Area minima (= 0): campione completamente gelatinizzato.
- La misura calorimetrica può essere condotta a temperatura programmata (da 0 a 150° C) o a temperatura costante (90° C).



# Analisi per diffrazione ai raggi X

- Misura dell' intensità di un picco cristallografico.
- Misura ponderata dell' intensità di più picchi.
- Intensità massima: campione non gelatinizzato.
- Intensità minima ( $= 0$ ): campione completamente gelatinizzato.