

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

Campus – Campo Mourão

Curso Superior em Tecnologia em Alimentos

Francieli Cassia G. B. Simão Alves

**PROPRIEDADES FUNCIONAIS DO AMIDO DE MANDIOCA
ESTERIFICADO COM ÁCIDO ESTEÁRICO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Campo Mourão
2013

PROPRIEDADES FUNCIONAIS DO AMIDO DE MANDIOCA ESTERIFICADO COM ÁCIDO ESTEÁRICO

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso Superior de Tecnologia em Alimentos.

Coordenação de Engenharia e Tecnologia em Alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Salvador Vicente

Campo Mourão
2013

Francieli Cassia G. B. Simão Alves

**PROPRIEDADES FUNCIONAIS DO AMIDO DE MANDIOCA
ESTERIFICADO COM ÁCIDO ESTEÁRICO**

BANCA EXAMINADORA

Profº Orientador Manuel S.V. Plata Oviedo

Profº Márcia Geraldo Perdoncini

Profº Paulo Henrique Março

Acadêmica Francieli Cassia Simão Alves

Visto do Coordenador dos Trabalhos de Conclusão de Curso

Prof. Dr. Adriana Droval

Campo Mourão
2013

AGRADECIMENTOS

Meu primeiro agradecimento é destinado a Deus, nosso criador da vida que nos concede o que há de mais belo nesse mundo, transferindo-nos alegria, saúde, amor e sabedoria.

A todas as pessoas que contribuíram para que este trabalho fosse apresentado com êxito e em especial ao Prof. Dr. Manuel Salvador Vicente Plata Oviedo que foi meu mentor que sempre esteve disposto para sancionar as minhas dúvidas, colaborando nesta longa jornada de trabalho demonstrando confiança em meu potencial e capacidade.

A minha família que mesmo longe sempre se manteve em contato, transmitindo palavras de conforto e força que me ajudaram na superação de obstáculos que de certa forma contribuíram para o meu crescimento como ser humano e profissional.

Ao meu namorado Fagner Zotti, pessoa que nesse período esteve sempre muito próximo a mim, estando sempre disposto a me ajudar e apoiar.

As minhas queridas amigas, Solange Fávaro Tosoni, Franciele Leila Viel, Vanessa Rodrigues e Giseli Pante pelos momentos de alegrias e pelas palavras de otimismo nos momentos de angústia e fraqueza. Desejo muito sucesso a vocês.

Aos professores da Coordenação de Engenharia e Tecnologia em Alimentos, pelos ensinamentos.

Enfim, a todos aqueles que contribuírem diretamente ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo a esterificação do amido de mandioca com o ácido esteárico, com o intuito de obter amidos com propriedades desejadas pela indústria de alimentos, entre elas, emulsificantes, estabilizantes e microencapsulantes de ácido oleico. Para a modificação química do amido foi realizada a reação de esterificação dos amidos em diferentes valores de pH (8,0, 9,0, 11,0 e 13,0), catalisada por base forte e radiação de microondas, para a obtenção de éster de amido saturado. Os amidos esterificados foram caracterizados quanto ao seu percentual de esterificação, estabilidade e atividade emulsificante, resistência à hidrólise enzimática α -amilase do ovo, viscosidade aparente, poder de inchamento, solubilidade, microencapsulante de ácido oleico e aplicação em molhos tipo maionese para saladas. Os resultados mostraram que o pH do meio reacional influencia na eficiência das amostras esterificadas, observando-se que entre os valores de pH estudados (8,0; 9,0; 11,0 e 13,0), somente a amostra avaliada em pH 13,0 não apresentou percentuais de esterificação. Algumas de suas propriedades analisadas foram modificadas, tais como, diminuição da viscosidade aparente; aumento da resistência à hidrólise enzimática da α -amilase do ovo; diminuição do inchamento e solubilidade dos grânulos de amidos mesmo quando submetidos a temperaturas de aquecimento (50 a 80°C) e melhor estabilidade emulsificante para os amidos esterificados pH 8,0; 9,0 e 11,0. No entanto, não foi possível encontrar correlação entre a eficiência do encapsulamento do ácido oleico e a hidrofobicidade dos amidos, provavelmente, devido a rotação por minuto (rpm) utilizada durante a formação da emulsão ser inferior da qual se considera ideal para a obtenção de materiais encapsulados. Para a obtenção de molhos tipo maionese para saladas com os amidos esterificados, observou-se que altas viscosidades neste tipo de produto é fundamental para estabilizar a emulsão, não se obtendo resultados favoráveis para os amidos esterificados, visto que a viscosidade dos amidos foi diminuída com a esterificação.

Palavras-chave: amido de mandioca, esterificação, ácido esteárico.

ABSTRACT

The present study aimed the esterification of cassava starch with stearic acid, in order to obtain starches with properties desired by the food industry, among them, emulsifiers, stabilizers and microencapsulantes oleic acid. The chemical modification of starch was carried out through esterification of the starch at different values pH (8.0, 9.0, 11.0 and 13.0), catalyzed by strong base and microwave radiation, to obtain starch ester saturated. The esterified starches were characterized according to their percentage of esterification, emulsifying activity and stability, resistance to enzymatic hydrolysis α -amylase egg, viscosity, swelling power, solubility, microencapsulante oleic acid and application in sauces like mayonnaise for salads. The results showed that the pH of the reaction medium influences the efficiency of the esterified samples, observing that among the pH studied values (8.0, 9.0, 11.0, and 13.0) only the sample at pH 13, 0 has presented percentages of esterification. Some of its analyzed properties were modified, such as, decrease apparent viscosity, increase resistance to enzymatic hydrolysis of α -amylase increasing; decreased solubility and swelling of the starch granules even when subjected to heating temperatures (50 to 80 ° C) and better stability of the emulsification from starches esterified pH 8.0, 9.0 and 11.0. However, it was not possible to find correlation between the efficiency of encapsulation of oleic acid and the hydrophobicity of the starch, probably because of the rotation used during formation of the emulsion being less than considered ideal for obtaining encapsulated materials. To obtain mayonnaise-like sauces for salads with esterified starches, it was observed that high viscosity in this type of product is essential to stabilize the emulsion, do not give positive results for esterified starches, since the viscosity of the starch were decreased with esterification.

Keywords: cassava starch, esterification, stearic acid.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. OBJETIVOS.....	11
2.1. Objetivo geral.....	11
2.2. Objetivos específicos.....	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1. Amido.....	12
3.2. Amidos modificados quimicamente.....	13
3.3. Esterificação de amidos com ácido graxo por radiação microondas.....	14
3.4. Molho tipo maionese para saladas.....	15
3.5. Microencapsulação lipolípídica.....	15
4. METODOLOGIA.....	17
4.2. Modificação química do amido.....	17
4.2.1. Gelatinização do amido com hidróxido de sódio (NaOH).....	17
4.2.2. Dispersão de ácido graxo esteárico.....	17
4.2.3. Esterificação de amido de mandioca por radiação microondas.....	17
4.3. Caracterização.....	18
4.3.1. Determinação do porcentual de esterificação.....	18
4.3.2. Resistência a hidrólise enzimática da α -amilase pelo método do iodo.....	20
4.3.3. Poder de inchamento e solubilidade.....	21
4.3.4. Estabilidade da emulsão em pasta amidos.....	21
4.3.5. Viscosidade aparente dos géis de amidos.....	22
4.3.6. Estabilidade emulsificante (EE) e atividade estabilizante (AE) de emulsões de amidos.....	22
4.4. Microencapsulação lipolípídica de ácido graxo oléico.....	23
4.4.1. Teor de óleo total.....	23

4.4.2.	Teor de óleo superficial.....	23
4.5.	Processo de elaboração de maionese.....	24
4.5.1.	Preparo da maionese.....	Erro! Indicador não definido.
5.	Análise Estatística.....	25
6.	RESULTADO E DISCUSSÃO.....	26
6.1.	Determinação da esterificação real (ER) e grau de substituição (GS).....	26
6.2.	Resistência à hidrólise enzimática da α -amilase do ovo.....	27
6.3.	Poder de inchamento e solubilidade.....	28
6.4.	Viscosidade Aparente.....	30
6.5.	Determinação da estabilidade emulsificante (EE) e Atividade emulsificante (AE) de amidos.....	31
6.6.	Estabilidade da emulsão de pasta amidos.....	32
6.7.	Microencapsulação lipolípida de ácido oleico com amido esterificado.....	34
6.7.1.	Eficiência da microencapsulação.....	34
6.8.	Avaliação de molho tipo maionese para saladas.....	35
7.	CONCLUSÕES.....	37
8.	REFERÊNCIAS.....	38

1. INTRODUÇÃO

Amidos são denominados nativos quando extraídos das plantas sem nenhum tipo de alteração, sendo aplicados em diversos setores que variam desde a indústria têxtil, papel, farmacêutica, siderúrgica, plástica e alimentícia. Os amidos modificados são desenvolvidos há algum tempo, com o objetivo de suprir algumas limitações dos amidos nativos e assim ampliar a utilidade deste polímero nas aplicações industriais (LEONEL *et al.*, 1998). Os motivos que levam à modificação são: modificar as características de cozimento, diminuir a retrogradação, reduzir a tendência de gelificação das pastas, aumentar a estabilidade das pastas ao resfriamento e descongelamento; aumentar a transparência das pastas ou géis, melhorar a textura das pastas ou géis (WURZBURG, 2006). Essas modificações usualmente envolvem oxidação, esterificação, eterificação, cloração, piroconversão e a introdução de ligações cruzadas. Tais modificações do grânulo do amido nativo alteram profundamente o seu comportamento (HERMANSSON; SVEGMARK, 1996).

As alterações básicas existentes em modificações química de amidos alteram o tamanho da molécula através da introdução de novos substituintes que podem ser introduzidos por esterificação ou eterificação, influenciando em propriedades que são determinantes, como a temperatura de gelatinização, solubilidade e viscosidade (ROPER, 2002). Amidos obtidos através do processo de esterificação com ácidos graxos de cadeia longa podem ser aplicados em setores da indústria farmacêutica (RAJAN, 2008) e alimentícia (ROPER, 2002). Na literatura encontram-se alguns métodos utilizados para a obtenção de éster de amido com ácido graxo de cadeia longa. Rajan *et. al*, (2008), em pesquisa, obteve amido de mandioca esterificado com óleo de coco recuperado (ácido láurico), utilizando lipase AYS (*Candida rugosa*) como catalisador e aquecimento por microondas. Outro meio é a esterificação de amidos de batata e milho com cloretos de ácido graxo. Segundo Namazi *et. al*, (2011), a modificação hidrofóbica do amido foi realizada com tratamento alcalino em temperatura ambiente, promovendo inchaço dos grânulos de amidos e que em seguida foram adicionados conta a gota o ácido orgânico sob agitação. A esterificação se dá em alguns minutos devido a otimização da concentração de NaOH (hidróxido de sódio), temperatura e tempo da reação. Nesse último caso, a esterificação com cloretos de ácidos graxos são poucos utilizados devido aos elevados custos do ácido orgânico.

O ácido esteárico utilizado no trabalho para esterificação com amido mandioca é um ácido saturado de alto peso molecular. Embora o ácido esteárico esteja presente em poucas espécies de plantas e animais, geralmente em pequenas quantidades em relação ao ácido palmítico, ainda assim apresenta considerável importância comercial (SCROCCARO, 2009).

A catálise alcalina com base forte aplicada em amidos para as reações de esterificação como no caso da acetilação sob condição alcalina, o amido reage indiretamente com anidrido carboxílico formando um éster de amido, com a eliminação de íons de carboxilato e uma molécula de água (WURZBURG, 2006). Segundo Feira, (2010), as radiações de microondas em conjunto com catálise alcalina para a reação de esterificação de amidos com ácido linoleico aumentam a reatividade da reação de esterificação do amido com o ácido graxo (FEIRA, 2010).

A esterificação de amidos com cadeias hidrofóbicas conferem ao amido comportamento hidrofóbico, podendo ser utilizados como estabilizadores de emulsões, devido à capacidade que o amido tem em se ligar com a água e o óleo (THOMAS e ATWELL, 1997). Neste contexto, o trabalho tem por objetivo a esterificação do amido de mandioca com o ácido esteárico, com o intuito de obter amidos com propriedades desejadas pela indústria de alimentos, entre elas, emulsificantes, estabilizantes e microencapsulantes de ácido oleico.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Modificar quimicamente amido de mandioca com objetivo de melhorar suas características emulsificantes, estabilizantes e microencapsulantes de lipídeos.

2.2. Objetivos específicos

- Esterificar o amido de mandioca com ácido esteárico;
- Determinar o GS (grau de substituição);
- Determinar a resistência à hidrólise enzimática pela α -amilase do ovo;
- Avaliação do poder de inchamento e solubilidade de amidos esterificados;
- Determinar a estabilidade em pasta de amido contendo óleo e água;
- Avaliar o emprego dos amidos em molhos para saladas tipo maionese;
- Determinar a eficiência da microencapsulação lipídica de ácido oleico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Amido

O amido é um polissacarídeo armazenado em plantas. Os amidos são considerados como o mais importante dos biopolímeros utilizados em processos de modificação de alimentos, com a finalidade de conferir melhorias em suas características sensoriais, possuindo elevado peso molecular. A sua estrutura é formada por moléculas de glicose ligadas por ligações α (1,4) e α (1,6). A amilose e amilopectina (Figura 1) podem ser encontradas em diferentes proporções conforme a sua origem botânica (SILVA; CABELLO, 2006). A amilose é uma molécula que possui estrutura linear, formada por ligações α -1,4 D- glicopirranose, não apresentando ligações α -1,6. Devido a sua estrutura linear, essa molécula possui maior susceptibilidade a hidrólise pela enzima β -amilase que é capaz de hidrolisar as ligações α -1,4 (TESTER; KARKALAS; QI, 2004). A amilopectina apresenta maior peso molecular que a amilose, e é constituída por moléculas de glicose ligadas por ligações α -1,4 e possui ramificações ocasionadas por ligações α -1,6 (CEREDA; FRANCO, 2001). Os amidos possuem coloração branca, e seus grânulos são constituídos por tamanhos, formatos e estratificação variáveis. Representam cerca de 70-80% das calorias consumida em alimentações, suas propriedades físicas influenciam na textura e aceitabilidade dos alimentos (BARBIERI, *et al.*, 2001). É encontrado principalmente em cereais, legumes e tubérculos.

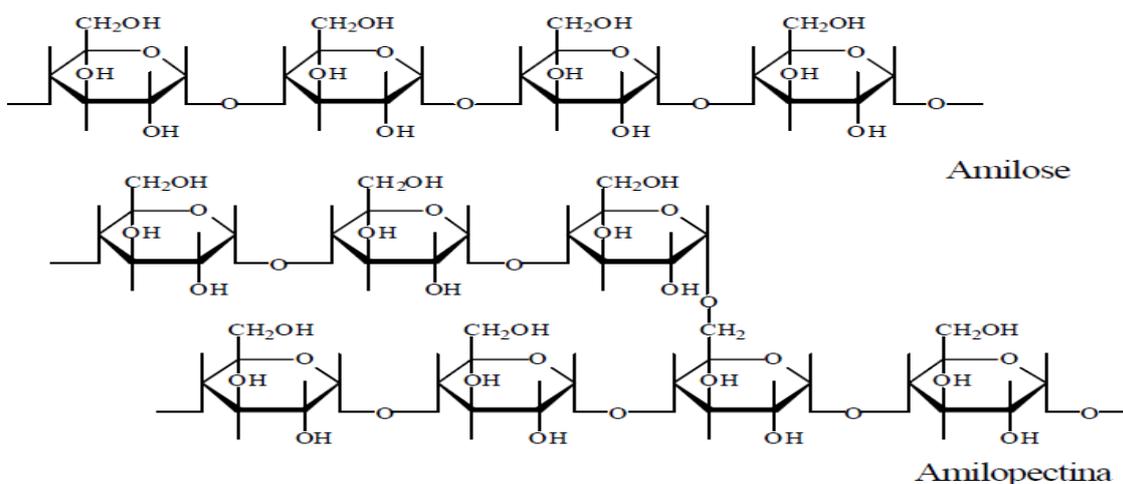


Figura 1. Estruturas químicas da amilose e amilopectina
Fonte: Matuda, 2004.

Os amidos possuem estrutura organizada de forma macroscópica onde as camadas de amilose e amilopectina são mantidas radialmente em torno de um centro denominado hilo. O aumento da estrutura deve-se ao efeito de deposição contínua, que forma o grânulo semi-cristalino (CEREDA; FRANCO, 2001). Devido ao alto grau de organização os grânulos de amidos apresentam birrefringência entre a estrutura cristalina dos anéis, aproximadamente 70% da estrutura do grânulo é amorfa, e 30% apresenta-se na forma cristalina (SOUZA, 2000). Essas propriedades estão relacionadas com a presença de macromoléculas ramificadas e lineares, além da presença de amilopectina e amilose. O comprimento das ramificações da amilopectina varia conforme a fonte do amido. Assim ocorrem variações nas propriedades funcionais, que podem ser distinguidos em três tipos de grânulos conforme a sua forma estrutura cristalina sendo definidos em A, B e C (CEREDA; FRANCO, 2001, TEIXEIRA, 2007).

3.2. Amidos modificados quimicamente

Os processos de modificação de amido e seus produtos têm atraído considerável atenção por causa de diversas aplicações alimentícias e não alimentícias (LAWAL; ADEBOWALE; OGUNSANWO; BARBA; ILO, 2005). Amidos nativos e modificados possuem grande importância para a indústria de alimentos, sendo utilizados principalmente como espessantes e/ou estabilizantes. Modificações em amidos têm sido utilizado para maximizar propriedades desejáveis, eliminar ou reduzir as indesejáveis e para desenvolver novas propriedades (SILVA; PEDROSO; TAKIZAWA; SARMENTO; LEONEL; DEMIATE, 2008).

Os amidos podem sofrer diversas modificações químicas e físicas que visam melhorar as suas propriedades para a sua adequação em processos industriais, podendo se obter uma grande variedade de amidos modificados, com propriedades singulares e de usos específicos (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003). Os exemplos de modificação obtidas através de processos físicos são: extrusão e pré gelatinização, ou por processos químicos que incluem a oxidação, hidrólise ácida, acetilação, esterificação e ligações cruzadas (SINGH; KAUR; MCCARTHY, 2007), além de outras modificações como as que envolvem processos enzimáticos (hidrólise) e modificações genéticas (ZAVAREZE; PEREIRA; MOURA; SPIER; HELBIG; DIAS, 2010).

Segundo Singh *et al.*, (2007) fatores como a composição do amido, concentração e tipo de reagente, e as condições da reação, podem afetar a reatividade do amido durante modificações químicas. A modificação possui relação diretamente ligada entre reatividade dos grupos hidroxil e a reação de substituição empregada (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

3.3. Esterificação de amidos com ácido graxo por radiação microondas

A esterificação do amido é um método eficaz e muito utilizado para introduzir diferentes grupos laterais na molécula de amido (GENG, *et al.*, 2010). A reação ocorre devido à característica do amido e acontece a partir da disponibilidade de um grande número de grupos hidroxílicos presentes nas moléculas, que permitem reagir em diferentes formas e com diversos reagentes. Os grupos hidroxila ficam ativados em pH alcalino propiciando a reação com o reagente esterificante (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003)

A hidrofiliabilidade do amido limita o seu emprego em diversas áreas industriais, devido as suas características mecânicas e de estabilidade (FEIRA, 2010). Entretanto, amidos esterificados, em meio alcalino, como o anidrido 1-octenilsuccínico anidrido (OSA) conferem comportamento parcialmente hidrofóbico ao amido ao introduzir no grânulo uma cadeia de 8 átomos de carbono. Tal modificação o torna muito eficaz em uso com estabilizadores de emulsões, devido à capacidade que o amido tem em se ligar com a água e o óleo (THOMAS e ATWELL, 1997). Além de hidrofobicidade, os amidos esterificados com ácidos graxos e acético podem garantir ao amido termoplaticidade, diminuindo a temperatura de transição vítrea na obtenção de produtos de plastificados (FRINGANT, *et al.*, 1997).

Outro fator importante para o processo de esterificação é o uso do aquecimento por radiação microondas. Segundo Feira, (2010), durante o aquecimento por energia microondas quando se atinge uma dada temperatura ocorre a destruição das regiões promovendo o inchamento dos grânulos. Essa abertura do grânulo se torna extremamente importante, pois facilita as reações modificação de amidos por esterificação e graftização. Algumas observações microscópicas sugerem que o inchamento dos grânulos de amido durante o aquecimento por microondas não ocorra antes da perda da birrefringência. Esta observação indica que essa perda de

birrefringência é a primeira evidência para posterior inchamento destes. Em aquecimento por condução esse comportamento é diferente, pois o grânulo incha e a perda de birrefringência ocorre quase que simultaneamente.

3.4. Molho tipo maionese para saladas

Para a substituição do emprego de gordura em alimentos alguns ingredientes e aditivos podem ser utilizados com a finalidade de reduzir a quantidade de gorduras nas formulações, porém mantendo ainda as características de textura desses produtos. Esses substitutos podem ser derivados de amido, de proteína de soro de leite, além de hidrocolóides como gomas, pectina, celulose e gelatina, entre outros, que devido à capacidade de absorver água proporcionam a percepção dos atributos de textura semelhante às formulações com gorduras (CAMPOS, *et al.*, 2009).

Os amidos modificados para substituir a gordura possuem melhor funcionalidades em produtos que passam por processos com alta umidade tais como maionese, molhos para saladas, espalhantes com baixo teor de gordura e em emulsões cárneas. Podendo também ser empregados em produtos de panificação como bolo, exceto biscoitos cookies e crackers devido o baixo teor de água (TEIXEIRA, 2002). Segundo Candido e Campos, (1996) *apud*, Teixeira, (2002) os carboidratos podem ser empregados como substitutos de gordura devido ao fato desses estabilizarem grandes quantidades de água em uma estrutura de gel, pois suas propriedades lubrificantes e de fluxos são semelhantes às dos lipídeos. Além do gel de amido reter água, atua no alimento conferindo corpo. A textura, aparência do alimento e a quantidade de água liberada são características e propriedades dependentes da fonte botânica e modificação do amido utilizado.

3.5. Microencapsulação lipídica

O encapsulamento é uma tecnologia utilizada para transformar líquidos em pós, facilitando o seu manuseio e aplicação em alimentos que estão em sistemas secos. A secagem por *spray* é o método mais conhecido. Na microencapsulação a membrana engloba as partículas do líquido, sólido ou gás (JIMENEZ, *et al.*, 2004). A microencapsulação de lipídeos além facilitar o seu manuseio proporcionar proteção ao material do núcleo, diminui a sua tendência a oxidação ocasionada pelos efeitos

indesejáveis da luz e oxigênio. As características sobre as funcionalidades e estabilidade do material encapsulado são influenciados pela composição da parede utilizada como encapsulante. A eficiência dessa parede inclui boa estabilidade em emulsões, propriedades de sua viscosidade e fácil liberação do material encapsulado quando submetido à reidratação (JIMENEZ, *et al.*, 2006).

Os materiais de parede utilizados como encapsulantes por aspersão, são aqueles que possuem baixo peso molecular, incluindo como maltodextrinas ou proteínas de leite, sacarose ou de soja, gelatina e hidrocolóides, goma arábica ou de algaroba (DRUSH, *et al.*, 2006), proteínas e amidos modificados (JIMENEZ, *et al.*, 2004). A goma arábica (GA) é amplamente usada para a retenção de óleos, possuindo excelentes propriedades de emulsificação. Porém, GA é considerada um ingrediente de custo elevado e sua disponibilidade e os custos estão sujeitos a oscilações, tornando-se necessário avaliar outras alternativas (JIMENEZ, *et al.*, 2006).

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

Para a pesquisa foram utilizados como principais materias primas amido de mandioca nativo doado pela empresa Pinduca Alimentos e ácido esteárico com 95% de pureza e ponto de fusão máximo 60 °C da marca Dinâmica, adquirido no comercio de Campo Mourão.

4.2. Modificação química do amido

4.2.1. Gelatinização do amido com hidróxido de sódio (NaOH)

Para a gelatinização, dispersou-se 150 g (12,5 % de umidade) de amido em 200 mL de água destilada e com auxílio de agitador mecânico a dispersão foi homogeneizada. Após a homogeneização, foram adicionados 300 mL de hidróxido de sódio 0,5mol/L sobre constante agitação. A agitação foi mantida até que toda amostra estivesse completamente homogênea e gelatinizada.

4.2.2. Dispersão de ácido graxo esteárico

Para a dispersão de ácido esteárico, foram utilizados 10g do ácido graxo dissolvidos em solução contendo 200 mL de hidróxido de sódio 0,3 mol/L e 50 mL de etanol. Para facilitar à dissolução a solução foi submetida a aquecimento em microondas de uso doméstico (Panasonic Family, frequência 2.450 Mhz, potência 900W e poder de consumo 1,45 kWh), por aproximadamente 5 minutos, ou até que todo o ácido graxo estivesse completamente dissolvido.

4.2.3. Esterificação de amido de mandioca por radiação microondas

Para o processo de esterificação do amido, a dispersão de ácido esteárico citada acima, foi adicionada ao amido previamente gelatinizado sobre constante agitação, que foi mantida até que toda a solução de ácido graxo estivesse totalmente incorporada ao amido gelatinizado de forma homogênea. Como o presente trabalho propõe analisar e caracterizar os amidos esterificados em diferentes valores de pH, após este procedimento, foi necessário efetuar correções no pH dos amidos com ácido graxo para

8,0; 9,0; 11,0 com HCl 3% (m/v) e 13,00. Dessa forma foram realizadas 4 amostras de amidos de mandioca esterificados em diferentes pH. Após a correção do pH, cada amostra foi submetida a 10 ciclos de aquecimentos em microondas em forno doméstico (Panasonic Family, frequência 2.450 Mhz, potência 900W e poder de consumo 1,45 kWh) para esterificar o amido. Cada ciclo corresponde a 30 segundos de aquecimento e 1 minuto de descanso para evitar o superaquecimento.

Ao final dos ciclos, o pH dos amidos foi ajustado para 6,0 com HCl 3% (m/v). Para comparar os resultados obtidos dos amidos submetidos ao processo de esterificação, foi realizada uma amostra designada branco, o que se trata de um amido somente pré-gelatinizado não esterificado. Nesta amostra, o valor de pH para ser submetido aos ciclos de aquecimento por microondas foi 13,0, pois este valor correspondem ao pH do amido gelatinizado com a solução de NaOH 0,5 mol/L. Nesse caso, não se tornou necessário à adição da dispersão de ácido graxo, porém todos os passos citados acima foram empregados da mesma maneira.

A precipitação foi realizada com adição de etanol 96% (v/v) aquecido (60°C) na proporção de 1:1 (v/v) em relação ao volume da dispersão de amido. As amostras foram recuperadas por filtração a vácuo, lavadas com 900 mL de etanol 96% (v/v) aquecido (60°C) para eliminar o excesso de ácido esteárico não reagido, e seco em estufa. Após a secagem foram moídos finamente.

4.3. Caracterização

4.3.1. Determinação do porcentual de esterificação

Para a comprovação da reação de esterificação, as amostras foram submetidas à extração por Extrator Soxhlet, com o intuito de que o ácido graxo em excesso não reagido, fosse eliminado. O método utilizado como base foi o mesmo proposto por Smith, (1967), com modificações. No método 1,0 g (base seca) de amido foi dissolvido em 20 mL de água destilada, adicionados 3 gotas de fenolftaleína e titulado com NaOH 0,1 mol/L até pH 8,3 e coloração ligeiramente rosa estável. Em seguida foram adicionados 10 mL de solução de NaOH 0,5 mol/L (padronizado) e agitado com auxílio de bastão de vidro. Posteriormente, as amostras foram submetidas a 120 minutos de aquecimento a 70 °C em banho maria e permanecendo por 24 horas em repouso em

temperatura ambiente para que se procedesse a sua titulação com solução de ácido clorídrico (HCl) 0,3 mol/L (padronizado) até pH 8,3. O volume utilizado de HCl 0,3 mol/L deverá ser anotado para a determinação do percentual de esterificação.

O método foi aplicado tanto para as amostras de amido esterificadas como para a amostra de amido previamente gelatinizado, que se refere ao amido não submetido a esterificação. A quantificação da porcentagem de esterificação bruta foi calculada através da equação 1:

$$\text{Equação 1: \% Esterificação bruta (EB): } \frac{[(\text{mL} \times \text{N}) \text{ do NaOH} - (\text{mL} \times \text{N}) \text{ do HCL}] \times 0,073 \times 100}{\text{Massa (amostra b.s.)}}$$

Para obtenção da porcentagem real de esterificação, todos os resultados dos amidos em questão obtidos através do uso da equação 1, foram subtraídos dos valores médios encontrados para o amido não-esterificado, como descrito na equação 2:

$$\text{Equação 2: Real de esterificação (\% ER): \% EB amostra} - \% \text{ EB amido pré gelatinizado}$$

Onde:

N = Normalidade (NaOH/HCl)

mL = Volume gasto

b.s = Base seca

EB = Esterificação bruta

O grau de substituição (GS) foi calculado a partir da equação 3 descrita abaixo:

$$\text{Equação 3: Grau de substituição (GS): } \frac{162 \times \%E}{100 \times M - [(M-1) \times \%E]}$$

Onde:

%E = % de esterificação real

162 = Massa molar da glicose no amido

M= Massa molar do grupo acil

(massa molar do ácido graxo – 17) = (284,47-17) = 267,47

4.3.2. Resistência a hidrólise enzimática da α -amilase pelo método do iodo

A resistência à hidrólise enzimática da alfa-amilase pelo método do iodo foi realizada conforme o método descrito por Yo *et al.*, (1987). As amostras de amido foram incubadas com a enzima α -amilase presente no ovo. Para análise, 1,0 g de amido (base seca) foi disperso em 5 mL de etanol 95% e 90 mL de água destilada. A solução foi fervida a 95°C por 5 minutos. Após ter sido resfriada e transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL o volume foi completado com água destilada, tendo-se assim, solução de amido 1%. Para a solução de ovo 2%, 1,0 g de ovo em pó foi disperso até um volume final de 50 mL de água destilada e filtrado por gravidade usando papel filtro qualitativo.

O processo de incubação foi realizado em tubo de ensaio de 15 mL, onde continham 1 mL da solução de amido 1%, 3 mL de tampão fosfato pH 6,9 e 2 mL de água destilada, 1 mL de solução de ovo 2%. Após adição as amostras foram devidamente homogeneizadas. Para o controle, realizado para cada amostra, foi depositado em tubo de ensaio de 15 mL, 1 mL da solução de amido 1%, 3 mL de tampão fosfato pH 6,9 e 3 mL de água destilada. Para o branco continham, 1 mL de solução de ovo 2%, 3 mL de tampão fosfato pH 6,9 e 3 mL de água destilada. Os tubos foram incubados á 37°C por 120 minutos em banho térmico. Após a incubação foram adicionados 5 mL de solução de HCl 0,1M.

Para evitar a suspensão de sólidos os tubos tiveram que ser centrifugados a 1000-1300 rpm por 5 minutos. Em tubos de ensaios 10 mL limpos, foram depositados, 0,5 mL da solução incubada, 5,0 mL de água destilada e 0,5 mL de solução de iodo e homogeneizados. Devido à adição da solução de iodo (0,2 g I₂/2,0 g KI em 100 mL) os tubos tiveram que permanecer em descanso por 20 minutos ao abrigo da luz. Após completado o tempo de descanso foi realizado a leitura das amostras em espectrofotômetro UV/VIS em comprimento de onda 620 nm, utilizando cubeta de vidro. Para quantificar a porcentagem de inibição foi utilizado o cálculo através da equação:

$$\text{Equação 4: \% inibição: } \frac{\text{Abs. controle} - \text{Abs. amostra}}{\text{Abs. Controle}} \times 100$$

Onde:

Abs = Absorbância

4.3.3. Poder de inchamento e solubilidade

Para esta análise, os amidos foram submetidos a diferentes temperaturas (50, 60, 70, 80 e 90°C), conforme o método descrito por Leach *et al.*, (1959) com modificações. O método foi desenvolvido em tubo falcão de fundo cônico de 50 mL. A determinação envolve a suspensão de 250 mg de amido (base seca) em 20 mL de água destilada. Os amidos foram depositados em banho-maria nas temperaturas citadas por 30 minutos. Durante o tempo de 30 minutos de aquecimento, realizou-se a cada 10 minutos a homogeneização em agitador de tubos tipo vortex (modelo Q1-901 – biomixer). Ao final do tratamento térmico, os tubos foram levados à centrífuga (6000 rpm/10 min.) para a separação de fases. Após a centrifugação o material sobrenadante foi coletado e seco em estufa a 100°C, até sua completa secagem para a quantificação da fração solúvel. Os tubos contendo os amidos intumescidos foram pesados. Para a determinação dos resultados a solubilidade está expressa em porcentagem em peso, enquanto que o poder de inchamento em vezes de ganho de peso em relação à massa de amostra inicial. Para o cálculo do poder de inchamento é preciso primeiramente conhecer a quantidade em g de amostra solúvel como mostra a equação 5 abaixo:

Equação 5: Solubilidade (g): $\frac{\text{peso sobrenadante inicial} - \text{peso sobrenadante seco}}{\text{Massa (amido)}}$

Equação 6: Solubilidade (%): $\frac{\text{Solubilidade (g)}}{\text{Massa (amido)}} \times 100$

Equação 7: Poder de Inchamento: $\frac{\text{massa amido} - \text{amido intumescido}}{\text{Massa amido} - \text{solubilidade (g)}}$

4.3.4. Estabilidade da emulsão em pasta amidos

No procedimento foram realizadas emulsões contendo 7,0 g b.u (base úmida) de amidos dispersos em 63,0 g de água com base no método proposto por Dokic, *et al.*, (2012). Para facilitar a dissolução dos amidos, às amostras foram aquecidas em forno microondas (Panasonic Family, frequência 2.450 Mhz, potência 900W e poder de

consumo 1,45 kWh). Durante o aquecimento, houve uma perda de massa de água, o que tornou necessário sua reposição com água. Após o resfriamento a 20°C-25°C, adicionou-se lentamente à dispersão de amido, 30 g de óleo de soja sob agitação mecânica 2800 rpm x 5 minutos.

Para avaliar a estabilidade da emulsão quanto à separação de fase oleosa, as pastas foram armazenadas em temperatura ambiente em provetas de 50 mL por 15 dias, sendo expresso em mL o volume de óleo separado.

4.3.5. Viscosidade aparente dos géis de amidos

Foram preparados géis ao gelatinizar (93°C por 15 minutos) em banho de água fervente 3,6 g (base seca) de amido dispersos em 120 mL de água. Ao final do aquecimento a água evaporada foi repostada. Os géis foram resfriados em banho de água até 25°C para a determinação da viscosidade através do uso de um viscosímetro Brookfield, modelo RVT, 20 rpm e utilizando agulhas 2.

4.3.6. Estabilidade emulsificante (EE) e atividade estabilizante (AE) de emulsões de amidos

A EE foi determinada com base no método de Action e Saffle (1970), onde foram realizadas suspensões em béquer de 100 mL contendo 20 mL de água destilada e 1,0 g de amido. A homogeneização foi realizada com auxílio de agitador mecânico (4800 rpm) por 10 minutos, em seguida foram adicionados 15 g de óleo de soja lentamente sobre constante agitação. As emulsões foram transferidas para tubos falcão de fundo cônico e anotado os pesos, em seguida foram mantidas em repouso por 30 minutos em béquer contendo gelo. Ao final, foram centrifugadas a 6000 rpm por 15 minutos e descartado a porção líquida. A determinação da EE é calculada através da diferença entre o peso inicial e final dos tubos antes e após centrifugação o resultado é expresso em gramas de água liberada.

Para AE o método procedeu-se de mesma maneira, porém os tubos contendo as emulsões foram mantidos em banho de água a 80 °C.

4.4. Aplicações

4.4.1. Microencapsulação lípidica de ácido oleico

Para avaliar o uso dos amidos pesquisados como microencapsulantes de ácido oleico, 20 g do amido foram dispersos em 400 mL de água e aquecidos a 70°C por 5 minutos. A seguir 10 g do ácido graxo foram adicionados e homogeneizados com auxílio de agitador mecânico (5000 rpm) por 5 minutos. Após a homogeneização a emulsão foi seca por sistema de aspersão em spray drier a 180°C, vazão 0,5 L/h e vazão do ar de pulverização de 45 L/min.

4.4.1.2. Teor de óleo total

A determinação total de óleo contido nas amostras de amido foram realizadas a partir de 1 g do amido submetido à extração com n-hexano por Sistema de extração de Soxhlet por 4 horas. O peso de óleo recolhido após extração foi tomada como o teor de óleo total das microcápsulas. Esse método é proposto por Pauletti e Amestoy (1999). No trabalho foi utilizado somente 1 g (base seca) devido à baixa rentabilidade do produto final após a secagem.

4.4.1.3. Teor de óleo superficial

Para a quantificação do ácido graxo não encapsulado, foi utilizado o método de Sankarikutty *et al.*, citado por Jimenez et al., (2006), onde 2 g (base seca) da amostra foram adicionados a 100 mL de n- hexano em erlenmeyer de 250 mL sob agitação por 10 minutos, posteriormente as amostras foram filtradas com papel filtro qualitativo por gravimetria para a remoção dos sólidos. O solvente foi evaporado por sistema de extração de soxhlet até sua completa secagem. O material contido no balão corresponde ao óleo superficial presente na amostra.

4.4.1.4. Eficiência da microencapsulação

A eficiência da microencapsulação (EM) foi determinada com base nos resultados obtidos nos item 4.3.1 e 4.3.2. sendo calculada através da equação:

$$\text{Equação 8: EM: } \frac{(\text{Óleo total} - \text{Óleo superficial}) \times 100}{\text{Óleo total}}$$

4.4.2. Processo de elaboração de molho tipo maionese para saladas

Para o preparo dos molhos tipo maionese, foram utilizados os ingredientes e suas quantidades conforme descrito na Tabela 1. As amostras foram preparadas em duas porcentagens diferentes de amido com 3,9 e 4,2%, o restante dos ingredientes da formulação permaneceu com as mesmas quantidades, como descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Formulação utilizada para elaboração de molho tipo maionese

Ingredientes	(%)
Amido	3,9 e 4,2
Óleo	34,82
Açúcar e sal	1,5
Vinagre	4
Gema e clara de ovo	3,5
Sorbato	0,2
Emulsificante	0,5
Água	41,6
Tempero (cebola, alho, cebolinha verde)	10

Inicialmente, as amostras de amido foram dispersas em água e submetidas a aquecimento 95°C x 5 minutos. Após a sua gelatinização a água evaporada foi repostada e as amostras resfriadas. Em recipiente separado, foram misturados com auxílio de um agitador mecânico a 1800 rpm por 2 minutos os seguintes ingredientes; sal, açúcar, gema, clara de ovo, tempero, vinagre, sorbato e emulsificante. Após a mistura dos ingredientes, o gel de amido resfriado foi adicionado à mistura. Completando-se a homogeneização, houve adição simultânea de óleo sob constante agitação, que procedeu-se até que todo o óleo foi incorporado a emulsão.

Os molhos foram transferidos para recipientes de vidro hermeticamente fechados e avaliados até a sua separação de fase.

5. Análise Estatística

As análises foram realizadas em triplicata e os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) com auxílio do programa estatístico ASSISTAT (2011)

6. RESULTADO E DISCUSSÃO

Na reação de modificação química, o amido foi esterificado com ácido esteárico, em meio alcalino e catalisado por radiação microondas de um forno doméstico em sistema aberto. Na reação de esterificação, os grupos hidroxilas ligados aos carbonos C2, C3 e C6 podem reagir com a carboxila do ácido esteárico, originando um éster de amido (Figura 2).

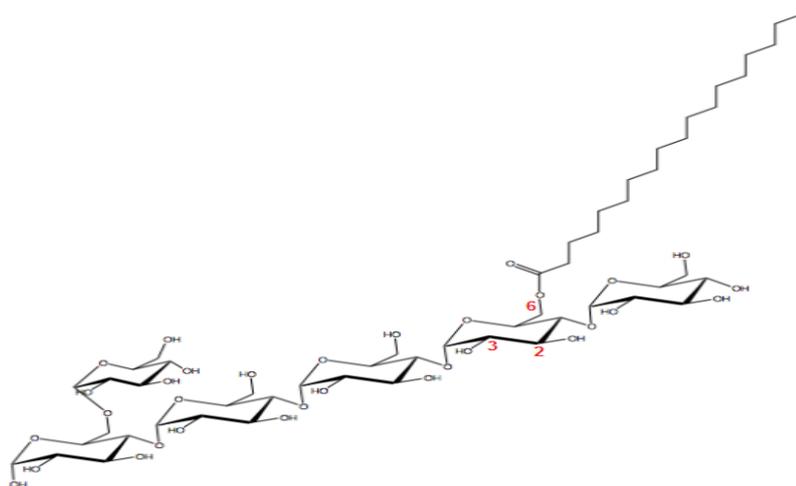


Figura 2. Éster de amido. Estrutura de polímero de amilopectina esterificada com ácido esteárico, em destaque os carbonos C2, C3 e C6.

Fonte: Albanus, 2011(Figura com modificações).

6.1. Determinação da esterificação real (ER) e grau de substituição (GS)

Na Tabela 2, são apresentados os resultados médios obtidos para o percentual de esterificação determinado por titulação e o grau de substituição (GS).

Tabela 2. Grau e percentual de substituição das hidroxilas de amido de mandioca esterificados com ácido graxo esteárico.

Amostras	Valores de pH da reação de esterificação	% Esterificação	Grau de substituição
A	pH 8,0	1,11 ^a	0,0071 ^a
B	pH 9,0	1,00 ^a	0,0062 ^a
C	pH 11,0	1,08 ^a	0,0075 ^a
D	pH 13,0	0,00 ^b	0,0000 ^b

* Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)

Conforme os resultados apresentados na Tabela 2, a amostra D que foi submetida à esterificação em pH 13,0 não apresentou níveis de esterificação, ao contrário das amostras A, B e C, que foram esterificadas em pH 8,0, 9,0 e 11,0, não apresentando diferença significativa entre si ($p < 0,05$) em percentuais de esterificação e GS relativamente iguais. Dessa forma constata-se que o pH influencia diretamente na reação de esterificação, visto que a amostra D (pH 13,0) não apresentou percentual de esterificação e GS. Provavelmente no pH 13,0 a esterificação aconteceu e ao mesmo tempo foi hidrolisada pela combinação de meio altamente alcalino e aquecimento, resultando na desesterificação total, em pH mais amenos (8,0 – 11,0) a ligação éster formada resistiu as condições do meio anteriormente citadas.

Na literatura, encontram-se relatos da esterificação do amido de mandioca (0,1g) dissolvido em dimetilformamida (10mL) com ácido palmítico (0,1 g), catalisado com 2,0 g da lipase obtida da *Candida rugosa* resultou em 27,4% de esterificação (RAJAN, *et. al*, 2008). Em pesquisas similares de esterificação de amido de milho com ácido oleico, catalisada por lipases alcalinas, assistida por aquecimento a microondas, usando elevadas proporções molares (0,1 – 0,3) do ácido graxo, resultando em elevados percentuais de esterificação (45,5 – 79,95) (HORCHANI, *et. al*, 2010). Em trabalho mais recente (LUKASIEWICZ; KOWALSKI, 2012) o amido de milho regular (4,25 g) dissolvido em DMS ou DSO (80 mL), e adicionados de 7,0 g de ácido esteárico e 2,0 g de lipase pancreática suína. Após aquecimento em forno a microondas em diferentes níveis de potência (80 – 60mW/g) e tempos de reação de 60 e 120 minutos, resultaram em amidos com GS 0,027 à 2,289. Considerando que Lukaszewicz; Kowalski, 2012 utilizou 1,64 g de ácido esteárico/g de amido para obter em um dos experimentos GS 0,027, enquanto que neste trabalho foram usados 0,066g de ácido esteárico/g de amido quantidade esta de ácido graxo 24,8 que é vezes menor, se obteve GS de 0,0075, ou seja, apenas 3,6 vezes menor em relação GS 0,027 encontrados pelos autores, mostrando a boa eficiência da esterificação conduzida no presente trabalho.

6.2. Resistência à hidrólise enzimática da α -amilase do ovo

Uma das enzimas mais comumente empregadas em hidrólise de amidos é a α -amilase. Esta endo enzima hidrolisa as ligações α (1 \rightarrow 4) da amilose e amilopectina do amido. Essa ação origina a formação de oligossacarídeos e pequenas quantidades de

maltose e reduz altamente a viscosidade de amidos gelificados (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003). O ovo possui um α -amilase que resiste o processo de secagem por pulverização, podendo o ovo em pó ser usado como fonte dessa amilase. Na Tabela 3, são apresentados os valores médios da resistência à hidrólise enzimática à α -amilase do ovo das amostras avaliadas na pesquisa.

Tabela 3. Porcentual de resistência à hidrólise enzimática (α -amilase) em amido esterificados com ácido esteárico e amido de mandioca nativo.

Amostras	Valores de pH da reação de esterificação	% Resistência à hidrólise enzimática (α -amilase)
A	pH 8,0	84,66 ^b
B	pH 9,0	89,67 ^a
C	pH 11,0	91,00 ^a
D	pH 13,0	77,34 ^c
Amido de mandioca nativo	-	76,14 ^c

* Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). (-) amostra não esterificada com ácido esteárico.

Conforme os valores da Tabela 3, observou-se que a amostra D que foi submetida à reação de esterificação em pH 13,0 não apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) em relação ao amido de mandioca nativo, onde obteve-se a menor resistência à hidrólise. Porém as amostras esterificadas em pH 9,0 e 11,0, (B e C) apresentaram maiores resistências à hidrólise (89,66 e 91,00), não havendo diferença significativas entre si ($p < 0,05$). Dessa forma pode-se afirmar que os amidos esterificados apresentaram melhor resistência a hidrólise. Segundo os autores Rajan *et. al.*, (2006), Horchani *et. al.*, (2009) a esterificação com ácidos graxos dificulta fisicamente o acesso da enzima às ligações $\alpha(1 \rightarrow 4)$ e também pelo aumento da hidrofobicidade, existindo um relação positiva entre o intensidade de substituição e da resistência a hidrólise.

6.3. Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade são ocasionados pela quebra das ligações de hidrogênio que quando submetidos a temperaturas elevadas, proporcionam o intumescimento dos grânulos e conseqüentemente o aumento da solubilidade do amido (SPIER, 2010). Na Figura 3, observou-se que amostra de amido pré-gelatinizado obteve maior inchamento quando atingindo a temperatura de 70 °C, cujo resultado foi 79,09

g/g, comportamento diferente das demais amostras A, B, C, e D esterificadas em valores de pH 8,0; 9,0; 11,0; 13,0, respectivamente ao qual apresentaram maior inchamento quando atingindo a temperatura de 60°C, com os resultados de 49,46; 55,59; 45,47 e 52,4 (g/g) respectivamente. Nas temperaturas posteriores a 60 °C, as amostras esterificadas apresentaram decréscimo constante em seu inchamento, evidenciando que os amidos esterificados com ácido graxo, possuem maior dificuldade de inchamento mesmo quando submetidos a aquecimento.

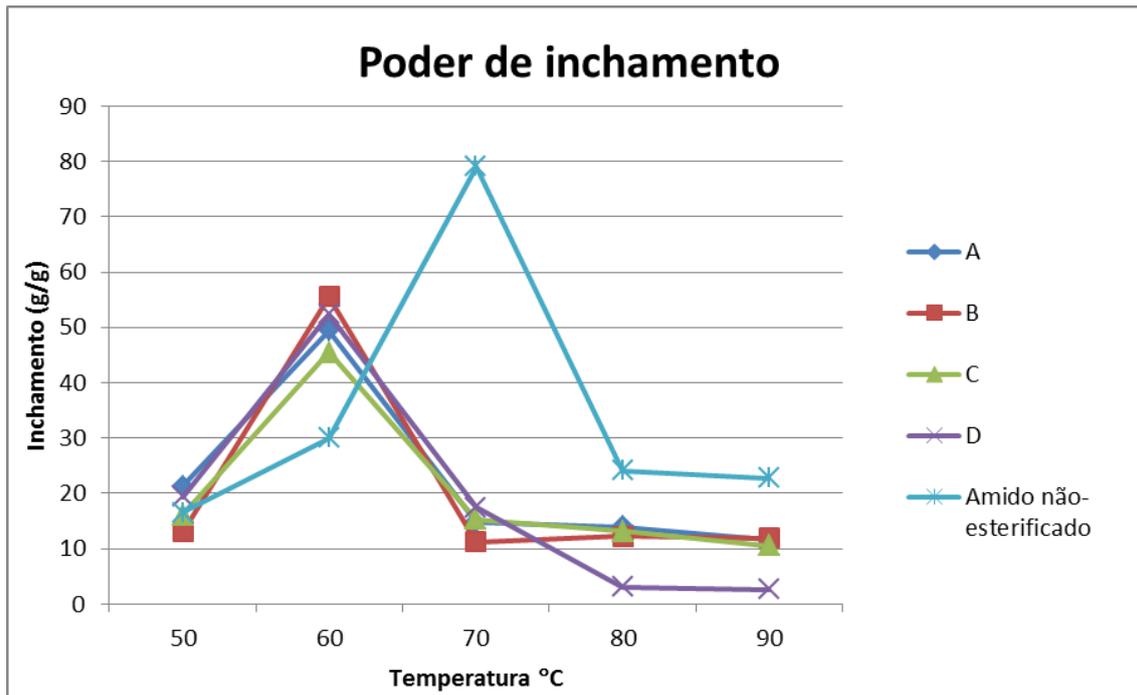


Figura 3. Poder de inchamento (g/g) de amostra submetido a diferentes temperaturas de aquecimento.

Os autores Simi e Abraham (2007), ao estudarem o poder de inchamento de amido de mandioca enxertado com ácido oleico e esteárico em comparação com o amido nativo, observaram que os amidos enxertados apresentaram percentuais de inchamento a 85°C menores que o nativo, sendo 2,03; 2,09 e 4,11% respectivamente. Contudo, os autores atribuíram este fato a característica hidrofóbica dos amidos, que conferem dificuldade de inchamento em meio aquoso, ocasionadas pela enxertia com a longa cadeia hidrofóbica dos ácidos graxos. Outra possibilidade é a dos amidos esterificados com os ácidos graxos apresentarem grânulos fragilizados e na presença da energia térmica se fragmentarem, diminuindo o inchamento.

Na Figura 4, são apresentados os percentuais de solubilidades dos amidos quando aquecidos, o que se observou correlação com o intumescimento. Assim como

no poder de inchamento, os amidos esterificados (A, B, C, e D), obtiveram os maiores resultados quando submetidos a temperatura de 60°C com 85,48; 76,18; 88,16 e 88,78% respectivamente; acima dessa temperatura os amidos apresentaram declínio nos valores de solubilidade. No caso do amido não-esterificado a temperatura de melhor desempenho para a solubilidade foi em 70 °C com 86,64% e apresentando declínio após esta temperatura.

Em amidos, a solubilidade incrementa com o aumento da temperatura (SILVA; SILVA, 2005), a diminuição desse parâmetro com o aumento da temperatura não encontra relatos na literatura e foge da autora fornecer uma explicação plausível para o fenômeno.

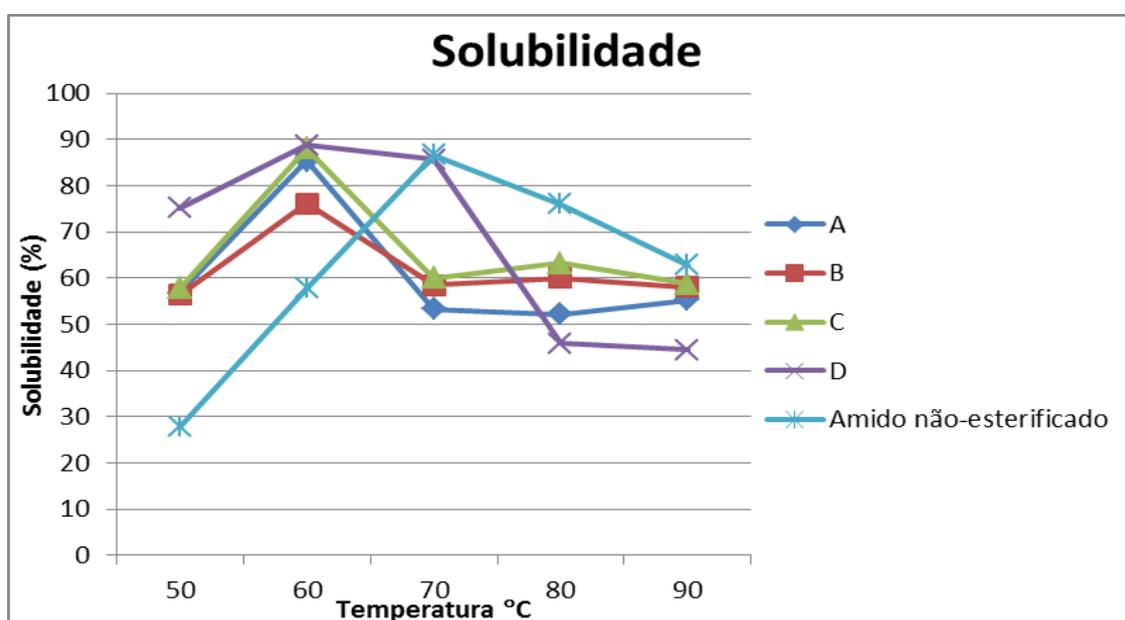


Figura 4. Porcentual de solubilidade de amostra submetido a diferentes temperaturas de aquecimento.

O processo de esterificação com cadeias hidrofóbicas dificulta a interação com os grupos hidrofílicos da água, tal comportamento confere ao amido propriedades estabilizantes, devido a sua dificuldade de inchamento (RAJAN, A.; SUDHA, J. D.; ABRAHAM, T. E., 2008).

6.4. Viscosidade Aparente

Na Tabela 4, são apresentados os resultados da viscosidade aparente das amostras de amidos, através do uso de um viscosímetro Brookfield, modelo RVT regulado a 20 rpm utilizando agulha número 2.

Tabela 4. Viscosidade aparente das pastas de amidos esterificados com ácido esteárico e não-esterificados.

Amostras	Valores de pH da reação de esterificação	Viscosidade (mPa.s)
A	pH 8,0	120e
B	pH 9,0	93,75d
C	pH 11,0	75,0c
D	pH 13,0	305,0b
Amido não-esterificado	-	325,0a

* Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). (-) amostra não esterificada com ácido esteárico.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 4, todos os amidos apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre si, porém observou-se uma diminuição da viscosidade nas amostras esterificadas com o ácido graxo esteárico, confirmando que a esterificação diminui a viscosidade dos amidos, fenômeno que pode estar relacionado ao aumento da hidrofobicidade e diminuição do inchaço do grânulo do amido. Essa característica também foi observada por Rajan *et. al*, (2008), onde o amido esterificado com ácido graxo palmítico de óleo de coco recuperado por catálise enzimática apresentou baixa viscosidade em método utilizando Brookfield, UK.

6.5. Determinação da estabilidade emulsificante (EE) e Atividade emulsificante (AE) de amidos

Na Tabela 5, estão apresentados os resultados para a estabilidade e atividade das emulsões, realizadas com os amidos esterificados em pH 8,0; 9,0; 11,0; 13,0 não-esterificado e amido de mandioca nativo. Neste procedimento, o amido de mandioca nativo também foi submetido à avaliação devido ao fato dos amidos esterificados e não-esterificados terem passados por ciclos de aquecimentos, os que tornam previamente gelatinizados, é possível que essa característica possa favorecer os amidos neste parâmetro a ser analisado, visto que a viscosidade possa influenciar.

Os resultados para a EE e AE são apresentados pela quantidade em gramas de água liberada após a centrifugação.

Tabela 5. Estabilidade e atividade emulsificantes de géis de amidos de mandioca esterificados, não-esterificados e nativo.

Amostras	Valores de pH da reação de esterificação	Estabilidade da Emulsão (EE) (g líquido liberado)	Atividade Emulsificante (AE) (g líquido liberado)
A	pH 8,0	10,14 ^a	17,30 ^a
B	pH 9,0	9,50 ^a	17,27 ^a
C	pH 11,0	9,27 ^a	16,78 ^a
D	pH 13,0	11,90 ^b	16,58 ^a
Amido não-esterificado	-	13,49 ^c	18,25 ^a
Amido de mandioca nativo	-	28,56 ^d	26,64 ^b

* Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). (-) amostra não esterificada com ácido esteárico.

Observou-se na Tabela 5, os amidos A, B e C esterificados em pH 8,0; 9,0 e 11,0, apresentaram as menores quantidade de líquido liberado, respectivamente, 10,14; 9,50 e 9,27 g que não diferiram entre si ($p < 0,05$). Por outro lado o amido D esterificado em pH 13,0 mostrou menor capacidade de estabilizar a emulsão liberando 11,90 g de líquido. A estabilidade da emulsão pode relacionar-se com o esterificação, os amidos A, B e C mostraram teor de estearato de 1,11; 1,00 e 1,08 % ($p > 0,05$) e também foram os mostraram as melhores estabilidade.

A temperatura de 80°C os amidos esterificados, o amido não esterificado tiveram volumes de liquido liberado que não se diferenciaram entre si ($p > 0,05$); sugerindo que nessa temperatura a esterificação com o ácido esteárico não trouxe benefícios; no entanto o volume liberado pelo amido nativo não submetido a gelatinização alcalina foi bem maior (26,64 g). Este resultado como de manifesto a contribuição da gelatinização alcalina como um elemento que favorece a atividade emulsificante.

6.6. Estabilidade da emulsão de pasta amidos

A estabilidade dos géis de amidos foram avaliadas por 15 dias, observando o volume de óleo separado a cada 5 dias. A Figura 5 apresenta o volume expresso em mL

de óleo separado das emulsões contendo 7% de amido e 30% de óleo.

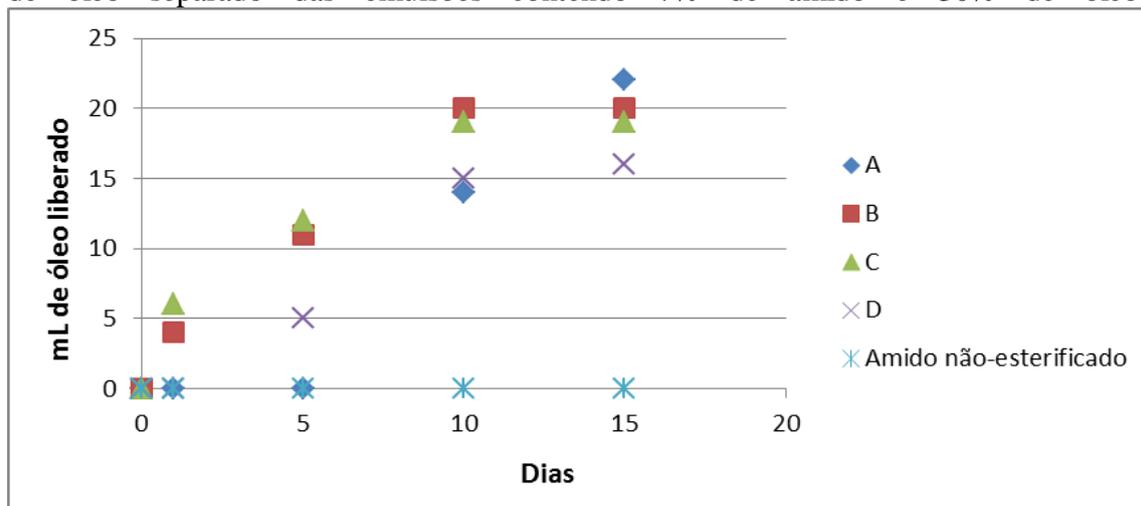


Figura 5. Estabilidade de emulsões contendo 7% de amidos e 30% de óleo de soja armazenados por 15 dias em temperatura ambiente.

Os resultados esperados para essa análise, é que se pudesse encontrar uma relação com o GS dos amidos, já que as amostras esterificadas apresentam características hidrofóbicas o que levaria um aumento de sua afinidade com a porção oleosa. Porém, conforme os resultados, as emulsões dos amidos B e C (pH 9,0 e 11,0) liberaram 5 mL de óleo (separação) após 24 horas de armazenamento. Nestas amostras, a separação aumentou até o décimo dia de armazenamento, obtendo-se 20 mL de óleo separado e estabilizando-se o volume de óleo separado no período de 10 a 15 dias. Ao final do armazenamento, observou-se que em todos os amidos esterificados houve separação, porém a amostra de amido não-esterificado não apresentou índice separação.

Dokic *et. al*, (2012) ao avaliar a estabilidade de emulsões com 8-10% de amidos e 5-30% de óleo também obteve os índices de desnatar no primeiro dia de armazenamento. Segundo os autores, os melhores índices de estabilidade foram encontrados para emulsões contendo valores de 14 -16% de amido, ou seja, aumentando a viscosidade, pois quanto maior a viscosidade as gotículas de óleo se difundem para a superfície de maneira mais lenta. Esse comportamento também foi observado por Kshirsagar *et. al*, (2007) ao otimizar oleatos de amido com capacidade emulsificante. Contudo, isso explica porque a emulsão do amido D (pH 13,0) obteve o menor volume de óleo separado enquanto que a emulsão do amido não-esterificado não houve separação, pois amidos desenvolvem viscosidades superiores aos demais, sendo o amido não-esterificado o que tem maior viscosidade.

6.7. Microencapsulação lipolípida de ácido oleico com amido esterificado

6.7.1. Eficiência da microencapsulação

Na Tabela 6, são apresentados os valores de teor de óleo total, superficial e a eficiência da microencapsulação do ácido oleico com os amidos esterificados e não esterificados.

Tabela 6. Valores de teor de óleo total, superficial e a eficiência da microencapsulação do ácido oleico com os amidos esterificados e não esterificados.

Amostras	Valores de pH da reação de esterificação	% Teor de óleo total	% Teor de óleo superficial	Eficiência da microencapsulação
A	pH 8,0	8,33 ^{ab}	6,12 ^a	26,60 ^a
B	pH 9,0	6,90 ^b	2,85 ^a	58,70 ^b
C	pH 11,0	10,78 ^a	6,16 ^a	42,84 ^{bc}
D	pH 13,0	8,53 ^{ab}	4,67 ^a	45,41 ^{bc}
Amido não-esterificado	-	6,08 ^b	4,66 ^a	24,64 ^a

* Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). (-) amostra não submetida à reação de esterificação com ácido esteárico.

De acordo com a tabela, o amido B, apresentou menor percentual de óleo total e superficial liberado, mostrando ainda boa eficiência microencapsulante do ácido oleico com 58,70%, porcentagem esta que não apresentou diferença significativa entre si ($p < 0,05$) com os amidos C e D, que obtiveram 42,84 e 45,41% respectivamente. O amido A que foi esterificado em pH 8,0 não apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) com a amostra de amido não-esterificado, onde os resultados foram de 26,60 e 24,64% respectivamente.

Os amidos A, B e C apresentaram teores de esterificação da ordem 1,0%, teoricamente deveriam ter mostrado maiores eficiência de encapsulação (26,6-58,70-42,84%) por terem maior afinidade hidrofóbica pela substância encapsulada (ácido oleico) em relação ao amido D que não foi esterificado (45,41%). Esse resultado sugere que outro fator além do teor de esterificação tenha influenciado na eficiência de encapsulação do ácido oleico. O tamanho das gotículas da emulsão é importante para obtenção de micropartículas eficientes quanto a proteção do material encapsulado. São recomendados tamanhos de gotículas de 1 a 100 μm (ROQUETTE FRERES, 2010).

que se consegue com altas rotações de 18 a 24 mil (GHARSALLAOUI, *et., al.* 2007) enquanto na presente pesquisa a velocidade no preparo da emulsão foi de 5000 rpm.

6.8. Avaliação de molho tipo maionese para saladas

Os molhos tipo maionese para saladas foram realizadas com duas porcentagens diferentes de amido (3,9 e 4,2%). Todas as amostras de amidos e nas diferentes concentrações apresentaram separação de fase no decorrer de 24 horas. A Figura 6, apresenta o molho tipo maionese contendo 3,9% de amido esterificado (pH 9,0) representada como exemplo, nesta análise observou-se que o molho apresentou uma grande fase oleosa e ao fundo um gel de amido, este comportamento foi constatado em todas as amostras esterificadas e inclusive no amido não-esterificado.

A Figura 7, representa o molho realizado com 4,2% de amido esterificado (pH 9,0), também utilizada para representar as demais amostras esterificadas. Conforme a figura observou-se que com o aumento da concentração de amidos houve uma diminuição na separação de fase, apresentando somente, uma pequena proporção do gel separado ao fundo do vidro e não se constatou a separação de fase oleosa. Entretanto, nesta porcentagem observou-se que o amido não-esterificado apresentou a menor separação (Figura 8).



Figura 6. Molho tipo maionese para salada com 3,9% de amido esterificado com ácido esteárico em pH 9,0



Figura 7. Molho tipo maionese para salada com 4,2% de amido esterificado com ácido esteárico em pH 9,0



Figura 8. Molho tipo maionese para salada com 4,2% de amido não-esterificado

Contudo, observou-se que a viscosidade neste tipo de produto tornou-se fundamental para estabilizar a emulsão, este aumento da viscosidade foi alcançado através do aumento da concentração de amido. O melhor desempenho do amido não-esterificado pode estar relacionado com a capacidade de aumentar a viscosidade das emulsões, visto que a sua viscosidade é maior em relação as amostras esterificadas conforme descrito no item 6.4. viscosidade aparente.

7. CONCLUSÕES

- No presente trabalho foi possível preparar um éster de amido de mandioca com ácido esteárico, através da adequação de metodologias disponibilizadas na literatura sobre o emprego de energia microondas utilizada para reação de esterificação.
- O pH do meio reacional influencia na eficiência das amostras esterificadas, observando-se que entre os pH estudados (8,0; 9,0; 11,0 e 13,0), somente a amostra reagida em pH 13,0 não apresentou porcentuais de esterificação. Provavelmente no pH 13,0 a esterificação aconteceu e ao mesmo tempo foi hidrolisada pela combinação de meio altamente alcalino e aquecido, resultando na desesterificação total.
- Com a esterificação os amidos modificados, tiveram algumas de suas propriedades analisadas modificadas, tais como, diminuição da viscosidade aparente; aumento da resistência à hidrólise enzimática da α amilase do ovo; diminuição do inchamento e solubilidade dos grânulos de amidos mesmo quando submetidos a temperaturas de aquecimento (50 a 80°C) e melhor estabilidade emulsificante para os amidos esterificados pH 8,0; 9,0 e 11,0.
- Para a microencapsulação do ácido oleico, não foi possível encontrar uma correlação entre a eficiência do encapsulamento e a hidrofobicidade dos amidos esterificados, já que o amido pH 13,0 que não foi esterificado e apresentou eficiência superior aos demais (45,41%). É possível que o tamanho das gotículas da emulsão tenha influenciado no resultado, pois a literatura relata a importância da eficiência do encapsulamento com gotículas obtidas com rotações superiores às empregadas no trabalho.
- Para a obtenção de molhos tipo maionese para saladas com os amidos esterificados, observou-se que altas viscosidades neste tipo de produto é fundamental para estabilizar a emulsão, não se obtendo resultados favoráveis para os amidos esterificados, visto que, a viscosidade dos amidos foram diminuídas com a esterificação.

8. REFERÊNCIAS

ACTION, J. C.; SAFFLE, R. L. Stability of oil water emulsions. I Effect of surface tension, level of oil, viscosity and type protein. **Journal Food Science**, n. 35, p. 852-855, 1970.

ALBANUS, C. B. **Esterificação da amilopectinae obtenção de nanopartículas por precipitação em misturas binárias**. Trabalho de conclusão de curso (Química Industrial). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

CAMPOS, D. C. P.; ANTONIASSI, R.; DELIZA, R.; FREITAS, S. C.; FELBERG, I. Molho de cremoso à base de extrato de soja: estabilidade, propriedades reológicas, valor nutricional e aceitabilidade do consumidor. **Ciências e Tecnologia em Alimentos**, Campinas, v. 29, p. 919-926, 2009.

CEREDA, M. P.; FRANCO, C. M. L. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F.; DEMIATE, I. M. **Amidos modificados**. In: **SÉRIE CULTURAS DE TUBEROSAS AMILÁCEAS LATINO AMERICANAS**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003, v. 3, cap. 12 p. 272-289.

DOKIC, L.; KRSTONOSIC, V.; NIKOLI, I. Physicochemical characteristics and stability of oil-in-water emulsions stabilized by OSA starch. **Food Hydrocolloids** v.29, n.1, p 185 – 192, 2012.

DRUSH, S.; SERFET, Y.; SCHWARZ, K. Microencapsulation of fish oil with n-octenylsuccinate-derivatised starch: Flow properties and oxidative stability. **European Journal Lipid Science Technology**, v. 108, p. 501–512, 2006.

FEIRA, J. M. C. da. **Obtenção de polietrólito polimérico a partir da modificação química de amido de mandioca**. Dissertação (Mestrado em Ciências e tecnologia dos materiais) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

FRINGANT, C.; RINAUDO, M.; FORAY, M. F.; BARDET, M. Preparation of mixed esters of starch or use of an external plasticizer: two different ways to change the properties of starch acetate films. **Carbohydrate Polymers**, v. 35, p. 97-106, 1998.

GHARSALLAOUI, A.; GAELLE, R. CHAMBIN, O.; VOILLEY, A.; SAUREL, R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International**, v.40, p. 1107–1121, 2007.

GENG, F.; CHANG, P. R.; YU, J.; MA, X. The fabrication and the properties of pretreated corn starch laurate. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 360–365, 2010.

HERMANSSON, A. M.; SVEGMARK, K. Developments in the understanding of starch functionality. **Trends in Food Science and Technology**. 1996, v. 7, 345-353. 38

HORCHANI, M. C.; GARGOURI, Y.; SAYARI, A. Solvent-free lipase-catalyzed synthesis of long-chain starch esters using microwave heating: Optimization by response surface methodology. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 466–474, 2010.

KSHIRSAGAR, C. A.; SINGHA, R. S. Optimization of starch oleate derivatives from native corn and hydrolyzed corn starch by response surface methodology. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 455–461, 2007.

JIMENEZ, M.; GARCÍA, H. S.; BERISTAIN, C. I. Spray-drying microencapsulation and oxidative stability of conjugated linoleic acid. **European Food Research Technology**, 219, p. 588–592, 2004.

JIMENEZ, M.; GARCÍA, H. S.; BERISTAIN, C. I. S. Spray-dried encapsulation of Conjugated Linoleic Acid (CLA) with polymeric Matrices. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, p. 2431-2437, 2006.

LAWAL, O. S.; ADEBOWALE, B. M.; OGUNSANWO, B. M.; BARBA, L. L.; ILO, N. S. Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: functional characteristics, wide-angle X-ray diffractometry and thermal properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 35, p. 71–79, 2005.

LEACH, H.W.; McCOWEN, L.D.; SCHOCH, T.J. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, v. 36, n. 6, p. 534-544, 1959.

LEONEL, M. JACKEY, S.; CEREDA, M. P. Processamento industrial de fécula de mandioca e batata doce – um estudo de caso. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 3, p. 343-345, 1998.

LUKASIEWICZ, M.; KOWALSKI, S. Low power microwave-assisted enzymatic esterification of starch. **Starch/Starke**, v. 64, p. 188 – 197, 2012.

MATUDA, T.G. **Análise Térmica da massa de pão francês durante os processos descongelamento e descongelamento: Otimização do uso de aditivos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP, 2004.

NAMAZI, H.; FATHI, F.; DADKHAH, A. Hydrophobically modified starch using long-chain fatty acids for preparation of nanosized starch particles. **Scientia Iranica Transactions C: Chemistry and Chemical Engineering**, v. 62, p. 1-7, 2011.

PAULETTI MS and AMESTOY P, Butter microencapsulation as affected by composition of wall material and fat. **Journal Food Sci** v. 64, p. 279–281, 1999.

RAJAN, A., PRASAD, V. S., & ABRAHAM, T. E. Enzymatic esterification of starch using recovered coconut oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 39, p. 265–272, 2006. 39

RAJAN, A.; SUDHA, J. D.; ABRAHAM, T. E. Enzymatic modification of cassava starch by fungal lipase. **Industrial crops and products**, v.27, p.50–59, 2008.

ROCHA, T. S.; CARNEIRO, A. P. A.; FRANCO, C. M. L. Effect of enzymatic hydrolysis on some physicochemical properties of root and tuber granular starches. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 2, p. 544- 551, 2010.

ROPER, H. Renewable Raw Materials in Europe – Industrial utilisation of Starch and Sugar. **Starch/Stärke**, v.5, p.89–99, 2002.

ROQUETTE FRERES (United States). Encapsulation agents comprising a pea maltodextrin and/ or a pea glucose syrup, compositions containing it and its preparation method. Bernard Boursier. US PATENT 2010/0196542A1 – 19 julho, 2007 a 5 agosto, 2010.

SCROCCARO, K. I. **Impregnação de heteropoliácidos em sílica para esterificação do ácido esteárico com Metanol**. 2009. Dissertação (Mestrado em Processos Térmicos e Químicos) - Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná - Curitiba, 2009.

SILVA, G. de O. da; TAKIZAWA, F. F.; PEDROSO, R. A.; FRANCO, C. M. L.; LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; DEMIATE, S. B. S.; I. M. **Características Físico-Químicas de Amidos Modificados de Grau Alimentício Comercializados no Brasil**. Ciências Tecnologia de Alimentos vol.28 n.1 Campinas Jan-Mar. 2008.

SILVA, F. I.; CABELLO, C. Caracterização das estruturas moleculares de amidos de mandioca utilizando metodologia de permeação em gel. **Energia na Agricultura**, v. 21, p. 50-68, 2006.

SILVA, M. H. L.; SILVA, C. O. da. Caracterização parcial de amido de banana-nanica (*Musa ssp.* AAA Cavendish). **Revista Ceres**, v. 52, p. 751-762, 2005.

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, jan. 2007.

SMITH, R.J. Characterization and analysis of starches. In: WHISTLER, R.L.; PASCHALL, E.F. **Starch: chemistry and technology**, New York: Academic Press, 1967. v.2: Industrial aspects, p.569-635.

SHI, J.N. BEMILLER. Effect of sulfate and citrate salts on derivatization of amylose and amylopectin during hydroxypropylation of corn starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, p. 333–336, 2000.

SINGH, NARPINDER; CHAWLA, DEEPIKA; SINGH, JASPREET. Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and

- potato starch. **Food Chemistry**, v.86, p.601–608, 2004.
- SIMI, C. K.; ABRAHAM, T. E. Hydrophobic grafted and cross-linked starch nanoparticles for drug delivery. **Bioprocess Biosyst Eng.** p. 173–180, 2007.
- SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T.. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros**. São Carlos, V. 10, n. 1, 2000.
- SPIER, F. **Efeito dos tratamentos alcalino, ácido e oxidativo nas propriedades de amido de milho**. 2010. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Agroindustrial) - Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2010.
- TEIXEIRA, M. A. V. **Amidos modificados empregados na substituição de gordura em alimentos**. Tese (Doutorado em Tecnologia em Alimentos). Universidade Estadual de Campinas. Campinas - SP, 2002.
- TEIXEIRA, E. M. de. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. Tese (Doutorado em ciência físico-química). Universidade de São Paulo: Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, 2007.
- TESTER, R.F.; KARKALAS, X. QI. J. Starch composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, p.151–165, 2004.
- TESTER, R.F.; KARKALAS, X. QI. J. Hydrolysis of native starches with amylases. **Animal Feed Science and Technology**, v,130, p,39–54, 2006.
- THOMAS, D. J.; ATWELL, W. A. **Starches, practical guides for the food industry**. Eagan Press, St. Paul, MN, USA, 1997.
- VASANTHAN, J.H.LI.T.; HOOVER, R.; ROSSNAGEL, B.G. Starch from hull-less barley: V. In-vitro susceptibility of waxy, normal, and high-amylose starches towards hydrolysis by alpha-amylases and amyloglucosidase. **Food Chemistry**, v.84, p.621–632, 2004
- YO, Y.J.; HONG, J.; HATCH, R. T. Comparison of a-Amylase Activities from different assay methods. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 30, p. 147-151, jul. 1987.
- ZAVAREZE, E. ; PEREIRA, J. M. ; MOURA, F. A. ; SPIER, F. ; HELBIG, E. ; DIAS, A. R. G. Teor de amido resistente e perfil de textura de amidos de arroz com diferentes níveis de amilose modificados hidrotermicamente. **Brazilian journal of food technology**, v. IIISSA, p. 96-101, nov. 2010. 41
- WURZBURG, Otto B. Modified starch. In: STEPHEN, A.M.; PHILLIPS, G.O.; WILLIAMS, P.A.(Editors). **Food Polysaccharides and their applications**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. p.86-118.